



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO

00568 (4)

FACULTAD DE QUIMICA

“TECNOLOGIAS DE ELECTROOXIDACION PARA
EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES: UNA PERSPECTIVA DE SU
POTENCIAL Y ALCANCE EN LA INDUSTRIA DE
PROCESOS”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRA EN INGENIERIA QUIMICA
(P R O Y E C T O S)
P R E S E N T A :
I.Q. AGUEDA SOLIS TELLEZ



283128

MEXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DIRECTOR

DR. MIGUEL SALOMA TERRAZAS

ASESOR

DR. CONSTANTINO ÁLVAREZ FUSTER



FACULTAD DE QUÍMICA
DIRECCIÓN

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIÉRREZ
Director General de la Administración Escolar
Presente.

AT'N: Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.

Me es grato informarle que la alumna **AGUEDA SOLÍS TÉLLEZ** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Proyectos) (Clave 468) ante el siguiente jurado:

Presidente:	Dr. Constantino Alvarez Fuster
Primer Vocal	Dr. Julio Landgrave Romero
Secretario:	M. en I. Alejandro Anaya Durand
Primer Suplente:	M. en C. Leticia Lozano Ríos
Segundo Suplente:	M. en C. Helio Humberto García del Río

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D. F., 11 de enero de 1999.

El Director


Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado
C.c.p. Coordinador de Área
C.c.p. Departamento de Control Escolar
C.c.p. Interesado
*ggm.

“ Mi fuerza es no haberle encontrado respuesta a nada”

E. M. Cioran

“La inteligencia no es la ingeniosa búsqueda de argumentos, de contradicciones y opiniones antagónicas –como si la verdad pudiera encontrarse por medio de opiniones, lo cual es imposible-, sino que consiste en comprender que la acción del pensamiento, con todas sus capacidades y sutilezas, con su extraordinaria e incesante actividad, no es inteligencia”

Krishnamurti

“Vive como si ya estuvieras viviendo por segunda vez y como si la primera vez ya hubieras obrado tan desacertadamente como ahora estás a punto de obrar”

Viktor E. Frankl

“Todo acto creativo supone [...] una nueva inocencia de percepción, liberada de la cantidad de creencias ya aceptadas”

Arthur Koestler

DEDICATORIAS:

Dedico este trabajo a mis Padres: Mariano y Fidelina. A Papá por su apoyo y repetirnos siempre que su herencia sería el estudio. A Mamá por inculcarnos valores, por su Fe y entereza.

A mi hermano y hermanas: Arquímedes, Armida, Carmen, Judith y Martha. A la memoria de Vladimir; el hermano que no conocí.

A mis sobrinos: Pedro, Iris, Julio, Kevin, Davhinia, Edrich, Emmanuel y Davene; a Flor; chicos inteligentes y simpáticos. A mis cuñados, Pedro y Gil.

A toda la Familia en su conjunto: A la memoria de ese gran Tipo que fue el abuelo Rosendo, a la de la piadosa abuela Lola. Al ángel de la familia que fue y sigue siendo la Tía Lita; A la memoria de la Tía Flora, de la Tía Tere y del Tío Julio. A quienes, afortunadamente, siguen vivos: La Tía Vita, la Tía Chevia, el Tío Tino, la Tía Toña, la Tía Minerva, la Tía Petri, el Tío Pedro... A todas mis primas y primos. A los otros sobrinos, A los otros Tíos.

A la UNAM. Al Dr. Miguel Saloma. A las compañeras (os) del Laboratorio 110.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco:

Al Dr. Miguel Saloma Terrazas, por su paciencia; por su capacidad formativa; y el respaldo que siempre me ha brindado.

Al Dr. Constantino Álvarez; sus observaciones, comentarios y sugerencias enriquecieron éste trabajo.

A todos los miembros del jurado: M en C. Leticia Lozano, M en C. Helio Flores, Dr. Julio Landgrave, M en I. Alejandro Anaya; por sus comentarios y observaciones.

A Chucho, Sonia, Cristina, Ulises, Rafael, Gaby, la Maestra Gisela; Judith; Jesús, Toño; a todas las personas que de una u otra manera me brindaron su ayuda durante el desarrollo de este trabajo.

A la Fundación Carl Duisberg. A la Fundación Konrad Adenauer

Al Dr. Ulrich Nickel, por su apoyo y amistad

A mis Amigas y amigos; los de siempre y los que en el camino he ido encontrando: Yázkara, Nancy, Zulma, Thelma, Samy, Gaby, Maribel, Carmen, Lola, Ulises, Pepe, Fabián, Marcela, Maclovio, Marise, Lilian, Janet, Andrea, Birgit, Elizabeth, Luz María, Cristina, José Luis, Linda, Juan Carlos, Toño, Vero las otras Gabys y tantas y tantos otros, con quienes algo he compartido y cuyos nombres, vendrán a mi memoria cuando esta Tesis esté impresa.

Contenido	Página
Resumen	1
Hipótesis	2
Metodología	2
Propósitos generales	3
Introducción	5
I) Aguas residuales industriales.	8
I.1 Introducción	9
I.2 Minimización	11
I.3 Caracterización	13
I.4 Procesos de tratamiento	18
I.5 Conclusiones y tendencias en la purificación de las aguas residuales industriales	46
II) Procesos de electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales.	49
II.1 Introducción	51
II.2 Electroquímica	54
II.3 Electrooxidación	58
II.4 Procesos comerciales	72
II.5 Recapitulación	73
III) Principios de diseño de las celdas electroquímicas.	75
III.1 Introducción	76
III.2 Aspectos involucrados en el diseño de celdas electroquímicas	77
III.3 Celda electroquímica	83
III.4 Economía de los procesos electroquímicos	89
III.5 Comentarios finales	97
IV) Reporte del pretratamiento por electrooxidación de las aguas residuales de una industria textil, a nivel laboratorio y planteamiento de su aumento a escala industrial	99
IV.1 Introducción	100
IV.2 Problemática de las aguas residuales de la industria textil	102
IV.3 Experimentación a nivel laboratorio	107
IV.4 Selección de condiciones para escalar	116
IV.5 Diseño del sistema electroquímico	117
IV.6 Ingeniería preliminar	127
IV.7 Estimación de costos	150
IV.8. Comentarios finales a éste capítulo	167
Discusión y conclusiones.	168
 Referencias bibliográficas.	 173

Resumen

El objetivo central del presente trabajo fue el aplicar la electroquímica para tratar aguas residuales de una industria tipo (textil). Se pretendió desarrollarlo didácticamente por lo que en el capítulo 1, se abordan las características y tecnologías de tratamiento de las aguas residuales industriales, En el capítulo 2 se describieron los aspectos generales de la electroquímica y se detallaron trabajos publicados sobre diversas aplicaciones de la electrooxidación. En el capítulo 3 se revisaron las celdas electroquímicas, sus principios de diseño y de evaluación económica. Y en el capítulo 4, se reportó la experimentación a nivel laboratorio (Vol. = 100mL) de la electrooxidación de las aguas residuales de una industria textil, utilizando ánodos de alto sobrepotencial de oxígeno, PbO_2 ; planteando la ingeniería preliminar para una planta (43.2 m³/día). Se evaluaron los costos de tratamiento y se compararon con los obtenidos de la información comercial de dos módulos 12 y 757 m³/día, respectivamente.

Se concluyó que: la electrooxidación es útil para degradar los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales de la industria textil; que puede aplicarse en un rango de concentraciones de DQO (Demanda Química de Oxígeno) entre 500 y 60,000 mg/L. El grado de oxidación se puede controlar, variando la densidad de corriente aplicada. Puede disminuir sus costos acoplándose con procesos biológicos. La electrooxidación se usó con aguas tratadas biológicamente, obteniendo porcentajes de eliminación, de la DQO superiores al 99% .

Hipótesis

Se plantean las tecnologías de electrooxidación, como alternativas de tratamiento eficientes para oxidar la materia orgánica persistente o biorefractaria, resistente al tratamiento biológico, presente en aguas residuales industriales (textil) Y se creé que al nivel de desarrollo actual, pueden ser aplicables por industriales o firmas de ingeniería para tratar aguas residuales de las características anteriores, de manera unitaria o combinada con otros métodos de tratamiento.

Metodología

- 1.-Se describen las diferentes alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales.
- 2.-Se brinda un panorama general de las aplicaciones de la electrooxidación publicados en la literatura.
- 3.-Se revisan los principios de diseño de las celdas electroquímicas.
- 4.-Se reportan datos experimentales, de electrooxidación de aguas residuales de la industria textil:
 - a) Caracterización de los productos de oxidación electroquímica, utilizando un material anódico tradicional vs uno de alto sobrepotencial de oxígeno.
 - b) Preparación de diversos materiales anódicos, de alto sobrepotencial de oxígeno.
 - c) Determinación de la eficiencia de oxidación, de los materiales anódicos preparados, en efluentes de la industria textil

Habiendo desarrollado estas etapas:

- 5.- Se plantea la ingeniería preliminar de una planta textil (43.2 m³/día)

Propósitos generales:

Con la realización del presente trabajo de tesis en la maestría de ingeniería de proyectos, se pretende:

Brindar criterios a los industriales y/o a las firmas de ingeniería de proyectos, (para el caso aguas residuales industriales con compuestos orgánicos biorefractarios), que repercutan en la toma de las mejores decisiones en lo que, al tratamiento de aguas residuales industriales se refiere.

Justificación del Trabajo:

En la actualidad, debido a sus bajos costos, el tratamiento biológico de aguas de descarga ha llegado a ser el proceso más importante para controlar la contaminación de sustancias orgánicas en los ambientes acuáticos provenientes de efluentes municipales e industriales. La degradabilidad de los compuestos orgánicos depende de la naturaleza de los compuestos químicos involucrados. Existen efluentes, como los provenientes de las industrias: Textil, química, de teñido y acabado de piel, refinerías de petróleo, procesamiento maderero, farmacéuticas, hierro y acero, fundición, metales no ferrosos; de acuerdo con la Agencia de Protección ambiental, contienen contaminantes orgánicos que, o son biodegradables en muy pequeña proporción, o, son biorefractarios, es decir, su tratamiento no procede por métodos biológicos; de forma tal que pasan sin alteración a través de las plantas de tratamiento de drenaje municipal, acumulándose en el medio ambiente y que pueden representar un problema de salud pública.

En el presente trabajo de tesis se plantea y analiza una propuesta útil para la oxidación de los compuestos orgánicos biorefractarios presentes como contaminantes en las aguas residuales de diversas industrias.

Objetivo general:

Brindar una perspectiva general del estado del arte, los alcances y limitaciones de las tecnologías de electrooxidación aplicadas al tratamiento de aguas residuales industriales.

Objetivos particulares:

Centrar a la electrooxidación como una alternativa más dentro de las tecnologías de tratamiento de aguas residuales industriales.

Presentar un panorama general de las tecnologías de electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales.

Presentar los principios generales de diseño de los procesos electroquímicos.

Reportar la experimentación que se ha hecho en la Facultad de Química y evaluar su escalamiento al nivel industrial.

Concluir sobre los alcances y limitaciones de éstas tecnologías al nivel de desarrollo actual y sobre las perspectivas que ofrece.

Alcances:

1.- Presentar los principios que faciliten el entendimiento de las tecnologías electroquímicas.

2.- Reportar y evaluar los aparatos, que basados en esta tecnología estén disponibles en otros países, de manera comercial.

4.- Evaluar el escalamiento del pretratamiento por electrooxidación de las aguas residuales de una industria textil, del nivel laboratorio a un nivel industrial, (Flujo de 1.5 L/s, capacidad de la planta 43.2 m³ por día)

Introducción:

La Ingeniería de proyectos, tradicionalmente se ha encargado de disponer de las tecnologías de producción accesibles, así como de todos los recursos necesarios para llevar a cabo de la forma óptima posible la conclusión y puesta en marcha de las plantas industriales proyectadas.

Actualmente, dentro de la ingeniería de proyectos, es necesario ofrecer al cliente no solo las mejores alternativas de producción, en calidad y costos, con respecto al proceso, sino también en cuanto se refiere a la minimización y la eliminación de los residuos contaminantes que se generen en los procesos productivos.

El principal recurso utilizado en los procesos productivos, es el agua que, al final de éstos, se transforma en un residuo contaminado y contaminante. Los tratamientos de aguas industriales varían ampliamente de un sector industrial a otro y en el pasado se han movido por factores económicos de mínimo costo, mientras que ahora, crecientemente, se ven influenciados por factores sociales y ambientales.

El tratamiento biológico es el proceso más económico y tiene un uso generalizado para el tratamiento de contaminantes orgánicos fácilmente degradables, presentes en el agua residual. Que sin embargo, no es aplicable cuando el agua residual contiene contaminantes orgánicos biorefractarios (resistentes al tratamiento biológico). En este caso debe usarse otro tipo de tratamiento.

Se están usando o han sido propuestas muchas tecnologías de tratamiento para la recuperación ó la extracción de estos contaminantes, como por ejemplo: adsorción por carbón activado, extracción de solventes para la recuperación de compuestos químicos, oxidación química, ú oxidación electroquímica para la destrucción de contaminantes⁽¹⁾.

La electroquímica puede ofrecer soluciones viables para el tratamiento de una amplia variedad de efluentes acuosos⁽²⁻⁸⁾. Las tecnologías electrolíticas están basadas en la oxidación o la reducción la reducción n los procesos electroquímicos el electrón es el reactivo principal, lo que evita el uso de otros compuestos químicos que, por sí mismos

pueden ser tóxicos o peligrosos. La electrooxidación, por ejemplo, consiste básicamente en la destrucción electroquímica, por oxidación de las moléculas orgánicas de los contaminantes⁽¹⁰⁾.

En el presente trabajo de tesis, se reportan y evalúan las tecnologías de electrooxidación, como alternativas de tratamiento para las industrias cuyas aguas residuales contengan contaminantes orgánicos biorefractarios.

Se efectúa un ejercicio de aumento a escala y se evalúan el alcance y las perspectivas de aplicación a nivel industrial de, una tecnología que, en nuestro País ha sido probada solo a nivel laboratorio, (para el tratamiento de aguas residuales, con alto contenido de materia orgánica, provenientes de: agroindustrias, industria química, industria de colorantes, industria textil, con rendimientos expresados como % de eliminación de DQO del orden de 90 - 95%). Pero que, en Países con mayor desarrollo económico, existen compañías electroquímicas y de tratamiento de aguas que, ofrecen diseños ya sea de línea o a la medida de las necesidades del cliente, basados en esta tecnología.

Estructura del trabajo:

Esta tesis está constituida por: Una parte de generalidades y cuatro capítulos: I) Aguas residuales industriales; II) Procesos de electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales; III) Principios de diseño; IV)", Discusión y conclusiones, las Referencias Bibliográficas y los Apéndices.

i) Generalidades. Se detallan: propósitos generales, justificación del trabajo, objetivos, alcances de éste trabajo; introducción y la presente descripción de la estructura del trabajo.

I) Aguas residuales Industriales. Se brinda un panorama general de las aguas residuales de procedencia industrial, sus posibilidades de minimización, su caracterización; se describen brevemente los parámetros importantes así como la interpretación de éstos; se proporciona además un resumen de las tecnologías de tratamiento disponibles para este tipo de aguas residuales. Al final de este capítulo se remarca, en un cuadro los principios y usos de las tecnologías revisadas.

II) Procesos de electrooxidación para el tratamiento de aguas residuales industriales.

Se parte de una descripción breve de la electroquímica y de los procesos electroquímicos. Se revisan las aplicaciones industriales y ambientales de la electroquímica. Se describe a la electrooxidación, como la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos; su división en directa e indirecta y se brindan ejemplos de aplicaciones para cada una de ellas.

III) Principios de diseño. Partiendo del capítulo anterior, en este capítulo se describen los lineamientos generales de diseño para las celdas electroquímicas, se muestran algunos diseños clásicos y se incluye un apartado de economía de los procesos electroorgánicos.

IV). “ Reporte del pretratamiento por electrooxidación de las aguas residuales de una industria textil, a nivel laboratorio y planteamiento de su aumento a escala industrial”

Se revisa la problemática de las aguas residuales de la industria Textil., se reporta el tratamiento por electrooxidación de un agua tipo, cuyo tratamiento por método biológico es dificultoso. Aplicando los lineamientos de diseño de las celdas electroquímicas, del capítulo III, sin considerar las etapas de banco y piloto; se procedió a plantear un aumento, para una planta textil con capacidad de 43.2 m³/día. Se evaluó económicamente de acuerdo con las consideraciones económicas de las Plantas electroquímicas para síntesis de compuestos orgánicos. Procediendo de igual manera con dos módulos de tratamiento disponibles comercialmente.

Discusión y conclusiones. Se centra la discusión en las perspectivas del potencial y alcance que ofrecen las tecnologías de electrooxidación a la industria de procesos para el tratamiento de sus efluentes. Se discuten y sugieren futuras aplicaciones en este campo.

Referencias Bibliográficas.

Apéndices

CAPÍTULO 1

“AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES”

Contenido	Página
I AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES	
I.1 Introducción	10
I.2 Minimización	11
I.3 Caracterización	13
I.3.1. Definición de constituyentes en el agua residual	13
I.3.1.1 Definición de constituyentes orgánicos	13
I.3.1.2 Definición de constituyentes inorgánicos	14
I.4 Procesos de tratamiento	18
I.4.1 Procesos de pretratamiento o tratamiento primario	20
I.4.1.1 Homogeneización	20
I.4.1.2. Neutralización	20
I.4.1.3. Eliminación de grasas y aceites	21
I.4.1.4. Eliminación de sólidos suspendidos	22
I.4.1.5. Eliminación de metales pesados	24
I.4.1.6. Eliminación de compuestos orgánicos volátiles	24
I.4.2. Procesos biológicos y químicos	26
I.4.2.1. Procesos a bajas temperaturas	26
I.4.2.1.1. Procesos biológicos	26
I.4.2.1.1.1. <i>Procesos aerobios</i>	28
I.4.2.1.1.2. <i>Tecnologías alternativas de tratamiento biológico</i>	30
I.4.2.1.1.2.1. <i>Lagunas aereadas</i>	30
I.4.2.1.1.2.2. <i>Lodos activados</i>	31
I.4.2.1.1.2.3. <i>Procesos de película fija</i>	31
I.4.2.1.1.3. <i>Tratamiento anaerobio</i>	32
I.4.2.1.2. Oxidación con productos químicos; ó con electricidad	34
I.4.2.1.2.1. <i>Cloro, Hipoclorito de Sodio y Dióxido de cloro</i>	35
I.4.2.1.2.2. <i>Peróxido de Hidrógeno</i>	35
I.4.2.1.2.3. <i>Ozono</i>	36
I.4.2.1.2.4. <i>Oxidación electroquímica</i>	36
I.4.2.2. Procesos a temperaturas elevadas	36
I.4.2.2.2. <i>Proceso Modar</i>	38
I.4.2.2.3. <i>Oxidación con sales fundidas</i>	39
I.4.2.2.4. <i>Combustión de aguas residuales</i>	39
I.4.3. Procesos de separación y concentración	41
I.4.3.1. Aislamiento de los componentes orgánicos	41
I.4.3.1.1. <i>Adsorción</i>	41
I.4.3.1.2. <i>Extracción</i>	41
I.4.3.1.3. <i>Lavado</i>	42
I.4.3.2. Separación de agua	43
I.4.3.2.1. <i>Procesos de membrana</i>	43
I.4.3.2.2. <i>Destilación</i>	44
I.4.3.2.3. <i>Secado</i>	44
I.5. Conclusiones y tendencias en la purificación de las aguas residuales	46

1.1 Introducción

En el presente capítulo se plantean respuestas generales a las interrogantes ¿Qué es un agua residual? ¿Cómo se puede minimizar la producción de residuos industriales? ¿Con base a qué parámetros se caracteriza un agua residual? ¿Qué representan estos parámetros? ¿Cuáles son las tecnologías disponibles para su tratamiento? ¿Que factores deben considerarse para la elección de una u otra tecnología?. Con el objeto de centrar este trabajo, dentro del amplio mosaico de tecnologías de tratamiento de aguas residuales, industriales disponibles en la actualidad.

Los desechos o residuos generados por una industria en sus procesos productivos, pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos. Los residuos líquidos son llamados efluentes o aguas residuales industriales.

En una industria se generan diversas corrientes de aguas residuales, las cuales es importante diferenciar y separar así; se tienen:

- 1) corriente base de proceso, resultante de las operaciones de producción normales
- 2) aguas residuales sanitarias
- 3) aguas de lluvia contaminadas
- 4) otras fuentes, ejemplo: vertederos extraordinarios, drenado de tanques y descarga de lastres.

En este trabajo se considerarán las aguas residuales del punto no. 1 que, están contaminadas tanto por materiales inorgánicos, como por sustancias orgánicas que, deben ser mineralizadas, u oxidadas hasta CO_2 , H_2O , N_2 (ó NO_3), Cl^- y SO_4 , antes de descargarlas al drenaje municipal ó a los mantos acuíferos.

El tratamiento de estas aguas, normalmente se lleva a cabo en plantas de tratamiento. Para empezar la conceptualización del diseño global de una planta de tratamiento, se requiere que tanto el volumen total de aguas residuales, como los análisis químicos que indican los componentes orgánicos e inorgánicos, sea respaldado por la validez estadística⁽¹¹⁾.

I.2 Minimización de residuos

El manejo de las aguas residuales se engloba dentro del llamado: “Manejo de Residuos y/o Desechos Industriales”, dado que constituyen un tipo especial de éstos.

Antes del tratamiento final⁽¹²⁾, ó de emprender modificaciones a las instalaciones de tratamiento de aguas existentes, para alcanzar nuevos criterios de efluentes, se debe iniciar un programa global de minimización de desechos⁽¹³⁾. Las técnicas de minimización, pueden agruparse en cuatro categorías principales:

- 1) Manejo de inventario y perfeccionamiento de las operaciones,
- 2) Modificación de equipo,
- 3) Cambios en los procesos de producción y
- 4) Reciclamiento y reuso.

En la tabla 1.1 se relacionan las técnicas de minimización con cada enfoque. Tales técnicas, pueden aplicarse en un amplio rango de industrias y procesos de fabricación, tanto para residuos peligrosos como para residuos no peligrosos. El reuso de agua, generalmente obedece a un balance entre los costos del agua cruda y los costos asociados con el tratamiento para su reuso y/o con su descarga.

Cabe hacer notar que es hasta épocas recientes, cuando se ha tomado conciencia de la importancia de la minimización de residuos, puesto que no solo favorece la situación ecológica, sino que también se ha comprobado que la menor generación de residuos, redundan en beneficios económicos para las empresas que las practican⁽¹⁴⁻¹⁷⁾.

Tabla 1.1 Minimización de residuos industriales

Enfoque	Técnicas relacionadas
Administración de inventario y mejora de las operaciones.	<p>Inventariar y seguir la pista de todas las materias primas,</p> <p>comprar menos materiales de producción tóxicos y más no tóxicos,</p> <p>mejorar las prácticas de recepción de material, almacenamiento y manejo.</p>
Modificación de equipo.	<p>Instalar equipo que no produzca o produzca residuos en mínimas cantidades,</p> <p>modificar equipo para enriquecer las opciones de recuperación ó reciclado,</p> <p>rediseñar equipo o líneas de producción para generar menos residuos,</p> <p>mejorar la eficiencia de operación del equipo,</p> <p>mantener programas estrictos de mantenimiento preventivo.</p>
Cambios en los procesos de producción.	<p>Sustituir materias primas peligrosas por no peligrosas,</p> <p>segregar desechos de acuerdo a su tipo, para recuperación,</p> <p>eliminar fuentes de goteo y derramamiento,</p> <p>separar residuos peligrosos de los no peligrosos,</p> <p>rediseñar ó reformular los productos finales para hacerlos menos peligrosos,</p> <p>optimar las reacciones y las materias primas usadas.</p>
Reciclamiento y reuso.	<p>Instalar sistemas de circuito cerrado,</p> <p>reciclar "in-situ" para reuso,</p> <p>reciclar fuera del sitio para reuso,</p> <p>intercambiar residuos.</p>

I.3 Caracterización

Para la caracterización correcta de las aguas residuales, normalmente se requiere del desarrollo de un programa analítico que este basado en la reelevancia de las operaciones unitarias del proceso de tratamiento, el contaminante o los contaminantes a ser eliminados en cada una y la calidad del efluente requerido⁽¹¹⁾. Un programa de este tipo debe ser comprensible para las personas que operen el tratamiento de las aguas.

Las características cualitativas y cuantitativas de las corrientes de desecho a ser tratado, no sirven sólo como base para dimensionar el sistema de proceso dentro de las instalaciones, sino que, indican también las corrientes con constituyentes refractarios, tóxicos potenciales, o bioestáticos. Que no son susceptibles para un tratamiento biológico efectivo y requieren tratamiento con procesos alternos.

Es importante que tanto el volumen total de aguas residuales, como los análisis químicos que indican los componentes orgánicos e inorgánicos, sea respaldado por la validez estadística, antes de empezar la conceptualización del diseño global de la planta de tratamiento. Se debe tener cuidado en asegurar que los flujos, sean medidos durante las operaciones de los días de trabajo y de los fines de semana, considerando diferentes cambios de trabajo y en un período de tiempo suficientemente largo, para reflejar confiabilidad estadística^(11,14,16).

I.3.1. Definición de constituyentes en el agua residual

Los parámetros usados para caracterizar la calidad de las aguas residuales, se engloban dentro de: análisis de constituyentes orgánicos e inorgánicos⁽¹⁷⁾.

I.3.1.2 Definición de constituyentes orgánicos

La expresión cuantitativa de los compuestos orgánicos en el agua residual, se estima en términos del requerimiento de oxígeno; utilizando demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), o demanda total de oxígeno (DTO). Adicionalmente, la fracción de compuestos orgánicos puede expresarse en términos de carbón; utilizando el carbono orgánico total (COT). Puede entenderse que estos parámetros no necesariamente miden los mismos constituyentes. Específicamente, ellos reflejan lo siguiente: (1) DBO: compuestos orgánicos biodegradables, en términos de la demanda de

oxígeno; (2) DQO: compuestos orgánicos susceptibles a la oxidación química, así como ciertos compuestos inorgánicos, tales como sulfuros, sulfitos, iones ferrosos, cloruros y nitritos; (3) DTO: todos los compuestos orgánicos y algunos compuestos inorgánicos, en términos de demanda de oxígeno; y (4) COT: Todo el carbono orgánico, expresado como carbono.

Es importante identificar el carbono orgánico volátil (COV) y la presencia de contaminantes específicos prioritarios, sumados al contenido total de compuestos orgánicos. Las características orgánicas de varios tipos de aguas residuales se muestran en la tabla I.4.

1.3.1.3 Definición de constituyentes inorgánicos

La caracterización inorgánica para aguas residuales, que se prevé sean tratadas por sistemas biológicos, debe incluir pruebas que provean información relativa a: 1) toxicidad potencial, tales como metales pesados, amoníaco, etc.; 2) inhibidores potenciales, tales como sólidos totales disueltos (STD) y cloruros; 3) contaminantes que requieran un pretratamiento específico, tales como: pH, alcalinidad, acidez, sólidos suspendidos, etc., y 4) disponibilidad de nutrientes⁽¹¹⁾.

La toxicidad acuática se está convirtiendo en (ca 1997) un requerimiento permitido en todas las descargas. La toxicidad acuática, generalmente está reportada como un LC_{50} (el porcentaje de agua residual que causa la muerte de 50% de los organismos evaluados en un período específico ej. 48 o 96 h, o como un nivel de efecto no observado (NOEL), por sus siglas en inglés, en el cual NOEL expresa, la concentración más alta del efluente a la cual no ocurre un efecto indeseado, aún a exposición continua.

La toxicidad, frecuentemente se expresa también como unidades de toxicidad (UT), que se obtiene dividiendo 100 entre la medida de toxicidad:

$$UT = (100 / LC_{50} \text{ o NOEL})$$

en el cual el LC_{50} o el NOEL se expresa, como el porcentaje de efluente en el agua recibida. Por lo tanto, un efluente que tiene un LC_{50} de 10% contiene 10 unidades tóxicas.

La toxicidad del efluente, también puede definirse como una toxicidad crónica, en la cual se afecta la velocidad de crecimiento o reproducción de las especies.

Algunos de los parámetros más importantes para caracterizar un agua residual se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2 Definición de algunos parámetros en el agua residual

Parámetro	Iniciales	Descripción
Demanda Bioquímica de Oxígeno.	DBO ₅ (mg O/L)	Compuestos orgánicos biodegradables en términos de la demanda de oxígeno en cinco días.
Demanda Química de Oxígeno.	DQO (mg O/L)	Compuestos orgánicos, susceptibles a la oxidación química, así como ciertos compuestos inorgánicos, tales como: Sulfuros, sulfitos, iones ferrosos, cloruros y nitritos.
Demanda Total de Oxígeno.	DTO (mg O/L)	Todos los compuestos orgánicos y algunos compuestos inorgánicos, en términos de la demanda de oxígeno.
Carbono Orgánico Total.	COT (mg C/L)	Todo el carbono orgánico, expresado como carbono
Compuestos orgánicos Volátiles.	COV (mg C/L)	Compuestos orgánicos volátiles, ejemplo Benceno, Tolueno, etc. Expresados como mg de Carbono por litro
pH.	pH (u. de pH)	Logaritmo negativo de la concentración de los iones H ⁺ , en una solución acuosa.
Sólidos suspendidos.	SS (mg/L)	Son parte del total de sólidos contenidos en cualquier efluente.
Grasas y aceites.	G y A (mg/L)	Expresa el contenido de aceites y grasas en aguas de desecho industriales.
Sólidos sedimentables.	SS (ml/L)	Son las partículas sólidas que se depositan en el fondo de un recipiente debido a la operación de sedimentación.

Tabla 1.3 Parámetros básicos en la caracterización de las aguas residuales⁽¹⁸⁾.

Parámetros básicos en la caracterización de aguas residuales	
	información de la fuente para los puntos de origen
	constituyentes de los desechos (compuestos específicos ó composición general)
	velocidad de descarga (promedio y pico)
	descargas por lotes
	frecuencia de descargas de emergencia ó derramamientos
Composición química	constituyentes orgánicos e inorgánicos
	medidas de compuestos orgánicos
	demanda química de oxígeno (DQO)
	Carbono orgánico total (COT)
	Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)
	extraíbles
	compuestos tóxicos peligrosos, contaminantes principales
	medidas de compuestos inorgánicos - sólidos disueltos totales
	iones inorgánicos específicos (As, Ba, Cd, CN, Hg, Pb, Se, Ni, Sn, nitratos)
	pH, acidez, alcalinidad
	nitrógeno y fósforo
	grasas y aceites
	agentes oxidantes y reductores, ej. Sulfuros
	Surfactantes
	demanda de cloro
Propiedades físicas	rango y distribución de temperatura
	partículas: sólidos: coloidales, sedimentables y flotantes
	color
	Olor
	Flamabilidad
	Corrosividad
	Radioactividad
factores biológicos	demanda bioquímica de oxígeno
	toxicidad (vida: acuática, bacterial, animales, plantas)
	bacterias patógenas
Características del flujo	velocidad de flujo diario promedio
	duración y magnitud de la velocidad de flujo pico
	velocidad máxima de cambio de la velocidad de flujo
	velocidad de flujo de agua de tormenta (promedio y pico)
	Causas de variación de la caracterización del agua
	cambios en la velocidad de producción
	variaciones en el mezclado de productos de la planta
	operaciones por lotes
	variaciones en las eficiencias de las unidades de producción
	cambios en las materias primas
	alteraciones en los procesos de producción
	mantenimiento (cierre de equipo y limpieza)
	escapes y derramamientos varios
	drenajes contaminados y escapes de agua de lluvia

Ref. ⁽¹⁸⁾ Water Environment Federation (formerly Water Pollution Control Federation), Hazardous Waste Treatment Processes, Manual of Practice FD-18, prepared by Task force on Hazardous Waste Treatment, Alexandria, Va., 1990.

La tabla 1.3. Nos muestra los parámetros básicos para la caracterización de un agua residual, que es la información de la que parte una firma de ingeniería para diseñar la planta

de tratamiento adecuada. En el apéndice 1, se muestra un cuestionario elaborado por una firma de tratamiento de aguas residuales, para sus probables clientes. La tabla 1.4 nos muestra la calidad de algunos efluentes industriales, en función de sus constituyentes orgánicos. Se puede observar la variabilidad para los efluentes provenientes de la industria química, aunque no se hace referencia a los procesos productivos que los originan.

Tabla 1.4. Demanda de Oxígeno y de carbono orgánico de las aguas residuales procedentes de industrias varias.

Industria de Procedencia del Residuo	DBO, (mg/L)	DQO, (mg/L)	COT, (mg/L)	DBO/COT	DQO/COT
Química ^a		4,260	640		6.65
Química ^a		2,410	370		6.60
Química ^a		2,690	420		6.40
Química		576	122		4.72
Química	24,000	41,300	9,500	2.53	4.35
Química-refinería		580	160		3.62
Petroquímica		3,340	900		3.32
Química	850	1,900	580	1.47	3.28
Química	700	1,400	450	1.55	3.12
Química	8,000	17,500	5,800	1.38	3.02
Química	60,700	78,000	26,000	2.34	3.00
Química	62,000	143,000	48,140	1.28	2.96
Química		165,000	58,000		2.84
Química	9,700	15,000	5,500	1.76	2.72
nylon, polímeros		23,400	8,800		2.70
Petroquímica					
nylon, polímeros		112,600	44,000		2.50
Procesamiento de oleofinas		321	133		2.40
Procesamiento de butadienos		359	156		2.30
Química		350,000	160,000		2.19
goma sintética		192	110		1.75

^a altas concentraciones de sulfitos y tiosulfatos.

Referencia ⁽¹¹⁾: Kirk-Ohtmer Encyclopedia of Chemical Technology V.25 Fourth Edition, 1998 © by John Wiley & Sons, Inc.

En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-002- ECOL-1996, establece los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a la red de drenaje municipal. (Ver apéndice 2).

I.4 Tratamiento

Para alcanzar los requerimientos de calidad actuales, las plantas existentes necesitan readecuarse y las plantas de tratamiento nuevas deben incorporar tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas residuales.

La clasificación de los procesos de tratamiento de agua, se ha hecho tradicionalmente en etapas; que refieren el grado de tratamiento alcanzado: a) primario, b) secundario y c) terciario⁽¹¹⁾ y, más recientemente, con base al factor por el cual se logra el tratamiento⁽¹⁹⁾: i) Técnicas de oxidación, en las que hay destrucción o transformación de la molécula del contaminante, hacia otras formas menos tóxicas y ii) Técnicas de separación y concentración, que facilitan que los contaminantes pasen de una fase a otra, posibilitando la recuperación y la recirculación.

a) Tratamiento primario ó pretratamiento: Su principal objetivo, es acondicionar el agua residual para un tratamiento posterior; las operaciones que se realizan son remover metales pesados; neutralizar el agua residual a un pH adecuado para la descarga o tratamiento subsecuente; remover altas concentraciones de sólidos suspendidos; eliminar o reducir la toxicidad; y eliminar o reducir los compuestos volátiles., b) Tratamiento secundario: Sus objetivos consisten en alcanzar los requerimientos de calidad, para descargar el agua a los sistemas de drenaje municipal ó preparar el agua para un tratamiento posterior. Dentro de esta categoría generalmente se clasifican las técnicas biológicas., c) Tratamiento terciario; en el cual muchas veces, se utilizan tecnologías sofisticadas y su objetivo puede ser recircular el agua residual al proceso productivo. Para el caso de aguas residuales altamente tóxicas, puede ser la etapa final de tratamiento antes de su descarga a la red de drenaje municipal o a los mantos acuíferos.

En este trabajo, se describirán brevemente las etapas que se consideran tradicionalmente dentro del tratamiento primario y posteriormente, se hará una descripción de las tecnologías de tratamiento clasificadas con base al factor de tratamiento. En la fig. I.1 se aprecian algunas alternativas tecnológicas de tratamiento de aguas residuales industriales.

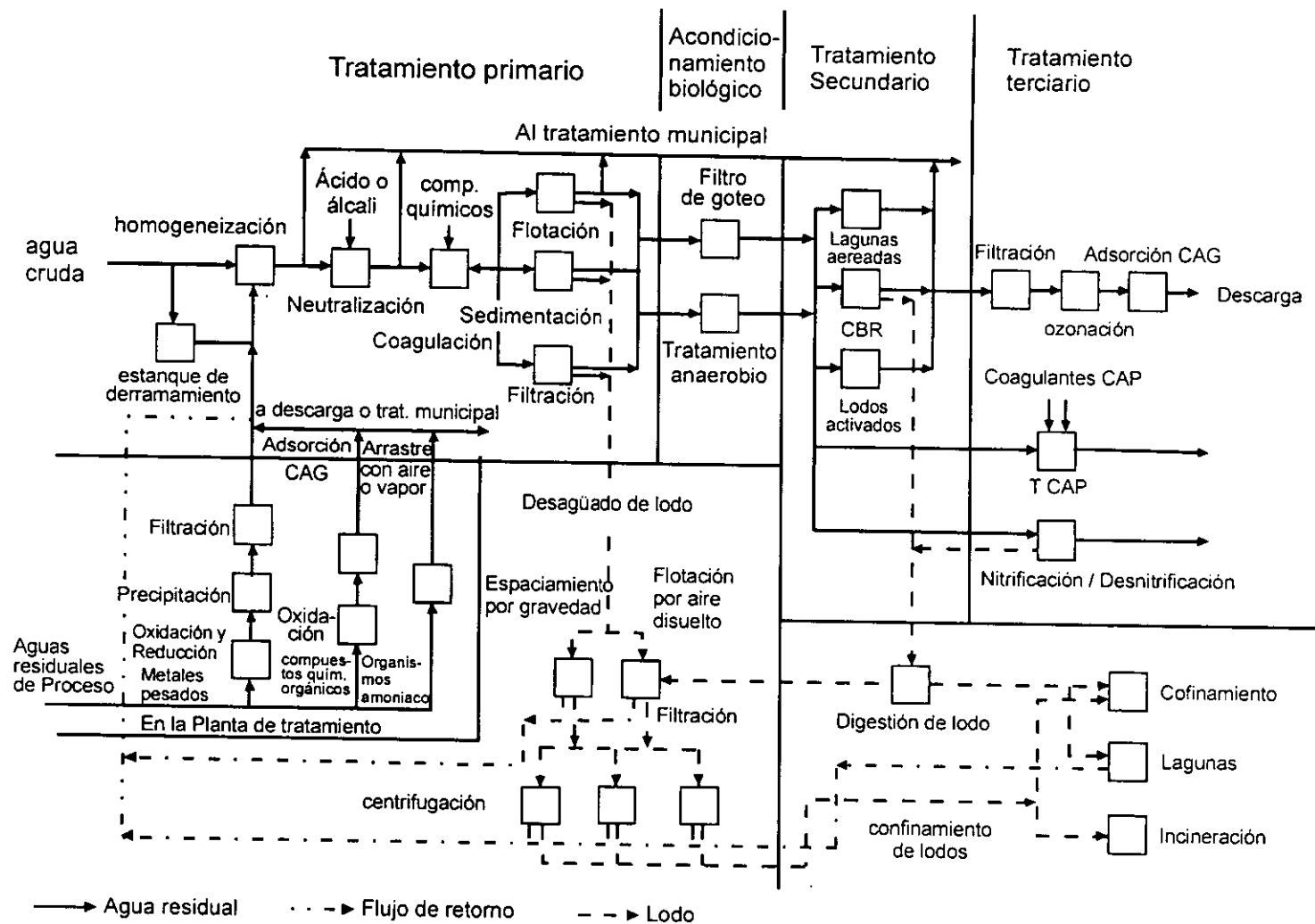


FIGURA 1. Tecnologías de tratamiento alternativas, en donde:

CAG Carbón activado granular
 CAP Carbón activado en polvo
 T CAP Tratamiento por carbón

CAP Carbón granular activado
 CBR Cilindros biológicos rotatorios
 · · · -> Flujo de retorno

CAP Carbón activado en polvo
 —> Agua residual
 - - -> Lodo

I.4.1. Tratamiento primario o pretratamiento

I.4.1.1. Homogeneización.

El objetivo de la homogeneización, es el de reducir la variabilidad en flujo o en concentración de las aguas residuales, para que puedan ser tratadas con éxito, bien sea por procesos biológicos o por procesos fisicoquímicos.

Si el flujo y la intensidad son altamente variables, como en una planta de procesos químicos por lotes, para homogeneizar flujo e intensidad, se emplea una fosa de volumen variable con un flujo de entrada variable y uno de salida constante.

Si el agua residual es fácilmente degradable como en una cervecería, la aereación se provee en la fosa de homogeneización para evitar condiciones sépticas y la generación de olores.

I.4.1.2 Neutralización.

La descarga de aguas residuales normalmente requiere un pH de entre 6 y 9. Las excepciones las constituyen los procesos biológicos, en los cuales la respiración microbiana degrada acidez (el ácido acético es oxidado hasta CO_2 y agua) o uno en el cual el CO_2 generado por la respiración microbiana neutraliza la alcalinidad caústica (OH^-) a bicarbonato, HCO_3^- .

La neutralización generalmente sigue a la homogeneización, de tal manera que las corrientes ácidas y alcalinas puedan ser parcialmente neutralizadas en la fosa de homogeneización. Si el agua residual es siempre ácida, la neutralización puede ocurrir en una etapa anterior a la llegada de la corriente a la fosa de homogeneización.

Las aguas residuales ácidas se pueden neutralizar con cal, hidróxido de magnesio, sosa caústica o piedra caliza. Es preferible mantener una acidez del efluente constante. Las aguas residuales muy ácidas, requieren un proceso de dos etapas debido a la naturaleza logarítmica del pH. La primera etapa ajusta el pH entre 3 - 3.5 y la segunda etapa regula el pH entre 6.5 y 7.5. En la figura I.2 se muestra un sistema de neutralización en dos etapas.

Las aguas residuales alcalinas, se pueden neutralizar con H_2SO_4 , HCl o burbujeando gas (CO_2).

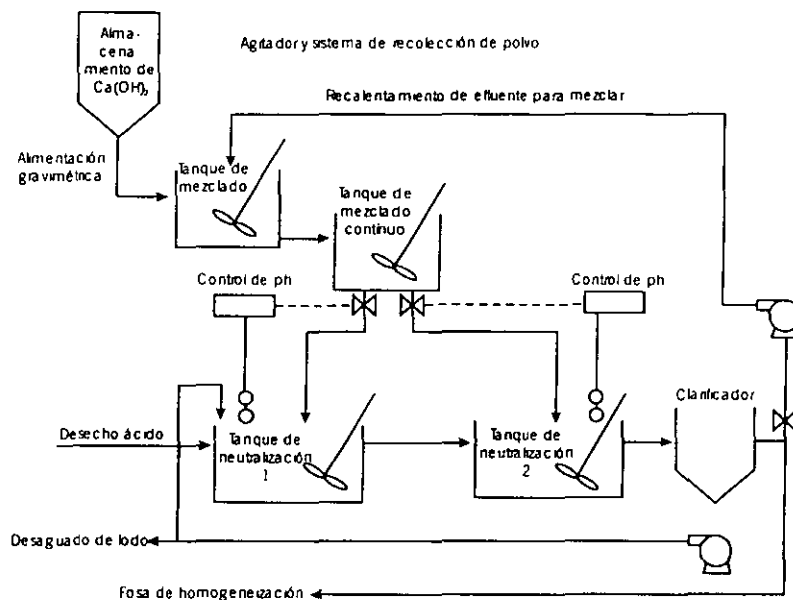


Fig. 1.2 Diagrama esquemático de sistema de neutralización de pH en dos etapas.

1.4.1.3. Eliminación de grasas y aceites.

Altas concentraciones de grasas y aceites, se pueden eliminar en un separador gravimétrico, en el cual los aceites ligeros y las grasas flotan a la superficie, para ser arrastrados. Los separadores por gravedad API, remueven glóbulos de aceite de 0.015 cm o mayores y pueden lograr un contenido de aceite menor de 50-100 mg/L. El separador de placas corrugadas con un espacio de separación pequeño puede remover glóbulos aceitosos de 0.01 cm o mayores. Para concentraciones de aceite en el efluente menores a 10 mg/L.

Bajas concentraciones de aceite se pueden eliminar por flotación por aire disuelto (FAD) En este proceso, un efluente reciclado se presuriza en presencia de aire en exceso, causando que el aire adicional entre en la solución, de acuerdo a la ley de Henry.

Cuando el agua se descarga a la cámara de entrada de la unidad de flotación a presiones cercanas a la atmosférica, el aire disuelto sale de la solución en forma de burbujas de aire muy delgadas, que se adhieren aglomerando entre si glóbulos de sólidos suspendidos y de aceites. El criterio de diseño primario es la relación aire/sólidos que se

define como la masa de sólidos alimentados. Debe abastecerse suficiente aire para capturar los sólidos en el agua residual que entra.

Alternativamente, la flotación por aire inducido (FAI) puede emplearse cuando las burbujas de aire sean generadas a través de un inductor. El mecanismo de eliminación es el mismo que el de FAD. En la figura I.3 se muestra un sistema de FAD.

El aceite emulsionado, contiene una película líquida de tal manera que no puede ser separado por gravedad, sin antes romper la emulsión. Esto se agiliza añadiendo surfactantes, polímeros o coagulantes. Después, pueden aplicarse tecnologías de tratamiento convencionales.

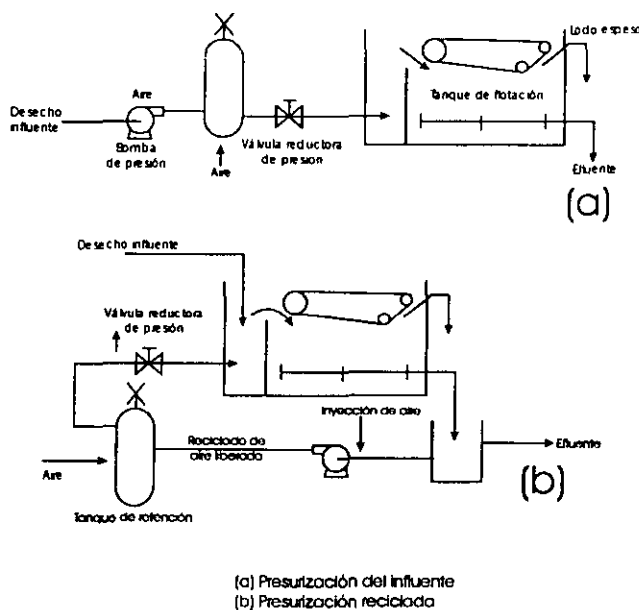


Fig. I.3 Sistema de flotación por aire disuelto

I.4.1.4. Eliminación de sólidos suspendidos.

Dependiendo de la concentración y las características de los sólidos suspendidos, éstos pueden removerse por filtración, flotación o sedimentación. Los sólidos ásperos se eliminan por tamizado. Los sólidos suspendidos asentables, son eliminados en un clarificador, el cual puede ser circular o rectangular. La eficiencia de la eliminación de los sólidos es una función de la velocidad de sobreflujo ($m^3/m^2 \cdot d$) ó ($gal/ft^2 \cdot d$).

Las suspensiones coloidales inorgánicas y orgánicas en aguas residuales, se pueden eliminar por coagulación química. La coagulación se define como la adición de un ión

cargado positivamente tal como: Al^{3+} , Fe^{3+} , o un polielectrolito catiónico que promueva una desestabilización de las partículas y una neutralización de la carga. La coagulación involucra la formación de óxidos complejos, que forman suspensiones floculantes que son separadas del líquido por sedimentación. Ejemplos de este tipo incluyen dispersiones coloidales de turbidez y color. Los coagulantes comúnmente empleados son: sulfato de aluminio (Al_2SO_4) Hierro ($FeCl_3$), y algunas veces cal ($CaOH_2$). Para enriquecer la coagulación, también se usan polielectrolitos catiónicos y aniónicos. Una unidad de blanqueado con recirculación frecuente de lodo, como la mostrada en la figura I.4, puede requerir de menores cantidades de coagulante y enriquecer la clarificación.

La filtración se emplea cuando la concentración de sólidos suspendidos es menor de 100 mg/L y se requiere de un efluente transparente. Los sólidos suspendidos finamente dispersos requieren de la adición de un coagulante antes de la filtración. Los filtros más comúnmente usados en tratamiento de aguas residuales, son de un medio dual (antracita y arena) o de un lecho movable o un filtro de arena de lavado continuo.

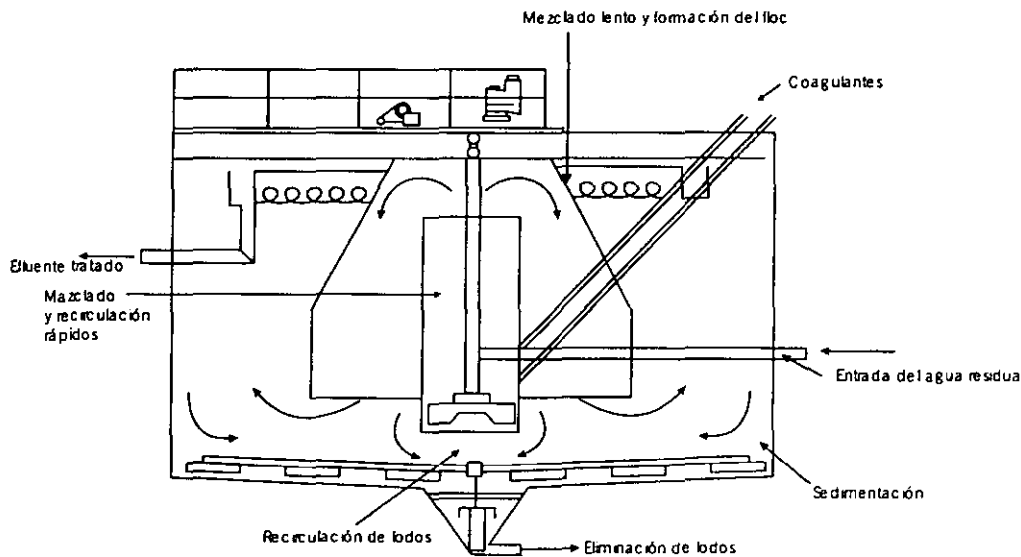


Fig. I.4 Un reactor clarificador diseñado para coagulación y sedimentación.

1.4.1.5. Eliminación de metales pesados.

Para evitar la mezcla de lodos metálicos con otros lodos no peligrosos, los metales pesados deben ser removidos antes de un tratamiento biológico o del uso de otras tecnologías, que generen lodos.

Tecnologías disponibles. En el caso de la precipitación de los metales como hidróxido, se agrega cal o sosa caústica, generalmente al pH de mínima solubilidad. Este proceso tiene limitaciones en los casos donde se presentan metales múltiples con un rango de pH de mínima solubilidad. Otra tecnología es la precipitación con carbonato. La precipitación con sulfito tiene la ventaja de tener un rango amplio de mínima solubilidad. Una desventaja es que se genera un lodo poco espeso y el sulfito presenta un olor fuerte y peligroso para la salud.

Como resultado, la precipitación de sulfitos se usa frecuentemente como etapa de pulido después de la precipitación de hidróxidos.

La coprecipitación es una tecnología por la cual, muchos metales tales como arsénico se adsorben sobre flóculos de aluminio o de hierro y son removidos eficientemente sobre un rango de pH cercano al neutro. La desventaja de la coprecipitación es la generación de grandes cantidades de lodos.

Las nuevas resinas quelantes, de intercambio iónico son capaces de remover selectivamente muchos metales pesados, en presencia de altas concentraciones de cationes univalentes y bivalentes, tales como sodio y calcio. Los metales pesados son retenidos como complejos quelantes ligeramente ácidos. El orden de selectividad es $Cu > Ni > Zn > Co > Cd > Fe > Mn > Ca$. Este proceso es recomendable para el pulido final y para la concentración y recuperación de metales.

Muchos metales pesados son removidos sobre carbón activado. La osmosis inversa se puede emplear para remover y recuperar metales pesados, particularmente níquel.

Existen también celdas electroquímicas para separar los metales pesados del agua residual.

1.4.1.6. Eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

Los compuestos orgánicos volátiles ej. benceno, tolueno y fenol deben ser eliminados antes de un tratamiento biológico.

La eliminación de compuestos orgánicos volátiles por transferencia de aire, se realiza en torres empacadas o torres de lotes, en las cuales el aire se introduce al fondo de la torre en contraflujo al líquido que pasa hacia el fondo de la torre. La transferencia también puede realizarse con aireación difusa o superficial. La eliminación de los compuestos volátiles es una función de las constantes de Henry, la relación aire/líquido y la eficiencia de la transferencia del empaque. Cuando se tienen altas concentraciones de compuestos volátiles se requiere un tratamiento del gas de salida que puede llevarse a cabo por carbón, en fase vapor, combustión o utilizando un biofiltro.

La eliminación de volátiles es una función de la relación aire/líquido y el medio. En una transferencia de vapor, el vapor se introduce en una torre empacada en la que, los volátiles sean eliminados en la fase vapor; posteriormente, se forma una mezcla azeotrópica, que se separa del agua. Reduciendo así los compuestos volátiles en el efluente, para este caso, generalmente se emplea un efluente recirculado. En la figura I.5 pueden observarse 2 torres típicas de arrastre por aire.

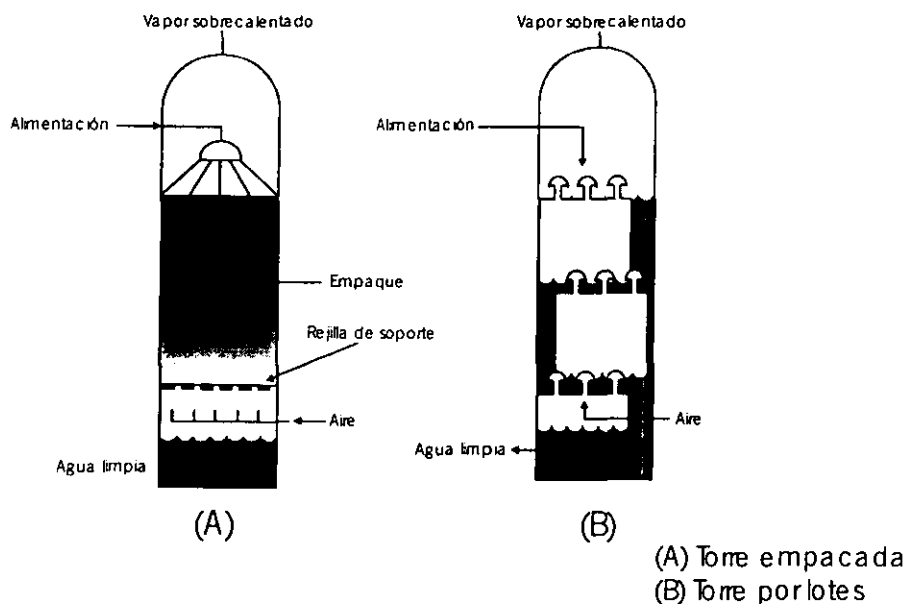


Figura I.5 Torres de arrastre por aire.

La mayoría de los compuestos orgánicos se adsorben sobre carbón activado en estado líquido. Compuestos volátiles biodegradables en bajas concentraciones, pueden ser removidos por adsorción y biodegradación sobre carbón activado.

Muchos compuestos volátiles, pueden ser oxidados químicamente utilizando oxidantes químicos convencionales o avanzados.

1.4.2. Procesos Biológicos y Químicos.

Estos procesos pueden dividirse, de acuerdo a la temperatura de oxidación (Tabla 1.5). Hasta aproximadamente 300°C (a presión) la reacción toma lugar en la fase líquida.

Por arriba de esta temperatura, las reacciones de oxidación ocurren a altas velocidades, con una completa eliminación de COT. Posibilitando la separación de las sales. El consumo de energía por metro cúbico de agua residual se incrementa con la temperatura⁽¹⁹⁾.

Tabla 1.5 Procesos de oxidación y temperatura de reacción

Temperatura de reacción	Oxidante	Proceso	Reducción de COT	Comentario
20-40°C	Aire/O ₂	Biológico	Parcial	Barato
20-90°C	Cl ₂ /ClO ₂			
“	H ₂ O ₂	Químico	Parcial a total	Caro
“	Ozono		Parcial a total	
“	Corriente eléctrica	Electroquímico	Total	
200-300°C	Aire/O ₂	Oxidación húmeda	Total	100-200 bar
400-550°C	Aire/O ₂	Supercrítico	Total	> 220 bar
550-620°C	Aire	Calcinación	Total	
750-850°C	“	Fusión de sal	Total	
> 1000°C	“	Combustión	Total	

1.4.2.1. Procesos a bajas temperaturas

1.4.2.1.1. Procesos biológicos

La purificación biológica es la técnica más común y es la etapa final en el tratamiento de aguas municipales, pero por sí misma no alcanza para cubrir los requerimientos del tratamiento de las aguas residuales de industrias tales como la química, la textil, y en general de las aguas residuales con compuestos orgánicos biorefractarios.

Esto significa, que deben usarse técnicas más poderosas y caras para destruir los compuestos biorefractarios, antes del tratamiento biológico. (En la tabla 1.6 se muestran las concentraciones de diversos contaminantes que hacen deseable un tratamiento prebiológico). En la tabla 1.7 por otra parte, se hace una clasificación de los compuestos orgánicos en biodegradables y en resistentes a la degradación biológica.

El tratamiento aerobio, se aplica de manera generalizada para aguas residuales con poca carga orgánica, mientras que el tratamiento anaerobio se usa como un pretratamiento para las aguas residuales con alta carga orgánica (>1500 mg/L). La elección del proceso, depende tanto de la concentración de compuestos orgánicos como del volumen de agua residual a ser tratada. El objetivo del tratamiento biológico es quitar los compuestos orgánicos biodegradables del agua residual.

Tabla 1.6 Concentración de contaminantes que hacen deseable un tratamiento prebiológico⁽¹¹⁾.

Contaminante o condición del sistema.	Concentración límite.	Clase de pretratamiento
Sólidos suspendidos, mg/L	>125	Sedimentación, flotación, lagunas de evaporación
Aceite y grasa	>35	Tanques de desnatación o separadores
Iones tóxicos, mg/L		Precipitación ó intercambio iónico
Pb	≤ 0.1	
Cu + Ni + CN	≤1	
Cr ⁶ + Zn	≤3	
Cr ³⁺	≤10	
pH	6 a 9	Neutralización
Alcalinidad	a	Neutralización para alcalinidad excesiva
Acidez	b	Neutralización
Variación de la carga orgánica	>2:1	Homogeneización
Sulfuros, mg/L (sulfitos)	>100	Precipitación o arrastre con recuperación
Amoniaco, mg/L como N	>500	Dilución, intercambio iónico, ajuste de pH y transferencia
Temperatura, °C en el reactor	>38	Enfriamiento

a Alcalinidad de 0,5 kg como CaCO₃

b Libre de acidez mineral

Tabla 1.7 Biodegradabilidad relativa de ciertos compuestos orgánicos

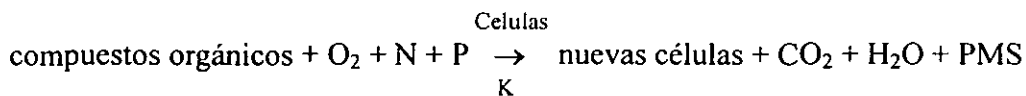
Compuestos orgánicos biodegradables ^a	Compuestos generalmente resistentes a la degradación biológica
Acido acrílico	Eteres
Acidos alifáticos	Etilen cloro-hidrina
Alcoholes alifáticos (normal, iso, secundario)	Isopreno
Aldehidos alifáticos	Metil vinil cetona
Ésteres alifáticos	Morfolina
Alquil bencen sulfonatos con excepción de benzaldehido a base de propileno	Aceite
Aminas aromáticas	Compuestos poliméricos
Diclorofenoles	Polipropileno bencen sulfonatos
Etanolaminas	Hidrocarburos selectos
Glicoles	Alifáticos
Cetonas	Aromáticos
Acido metacrílico	Grupos alquil, aril
Metil metacrilato	Alcoholes alifáticos terciarios
Monoclorofenoles	Bencen sulfonatos terciarios
Nitritos	Triclorofenoles
Fenoles	
Aminas alifáticas primarias estireno	
Vinil acetato	

^a Algunos compuestos pueden ser degradables biológicamente solo después de períodos extensos de aclimatación de los gérmenes.

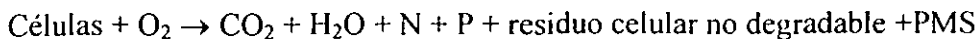
1.4.2.1.1.1 Procesos aerobios.

En un proceso de tratamiento biológico aerobio, la eliminación de compuestos orgánicos puede ocurrir a través de la biodegradación, la eliminación o la absorción sobre los flóculos biológicos.

Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



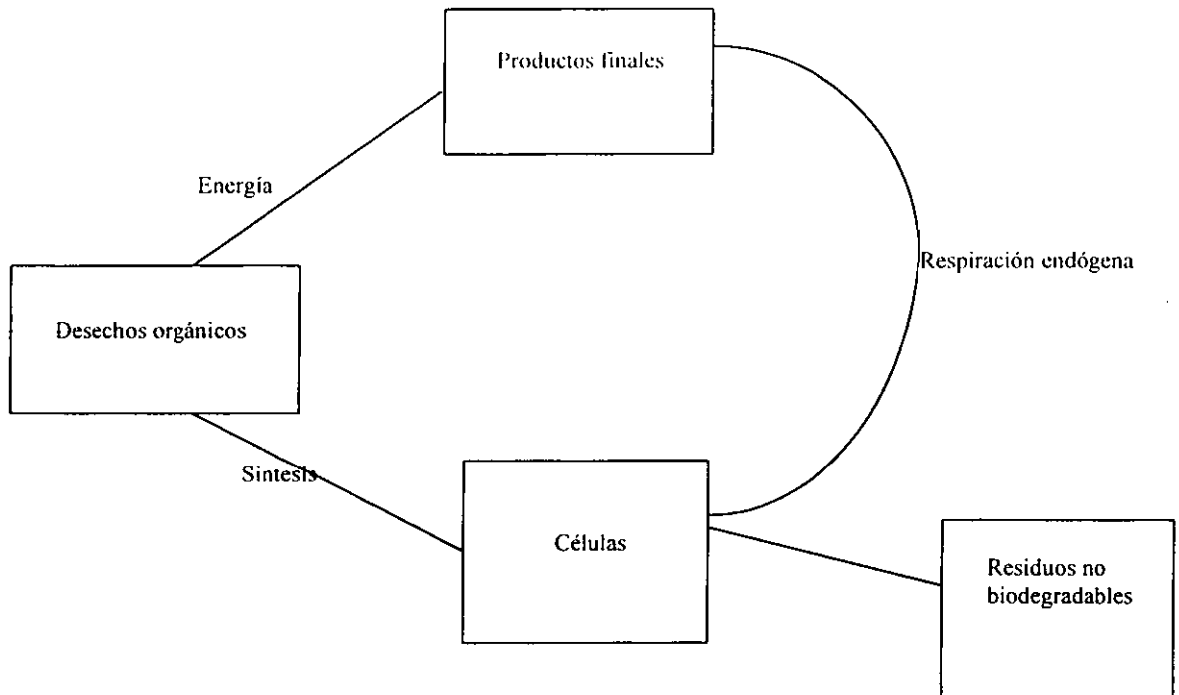
En donde K es un coeficiente de la velocidad de la reacción; el cual es una función de la degradabilidad del agua residual y PMS representa a los productos microbiales solubles no degradables.



La generación de PMS es directamente proporcional a la DQO degradable removida en el proceso. Una proporción del PMS es tóxico a las especies acuáticas. (Ver Fig. I.6)

El nitrógeno y el fósforo son requeridos en la reacción en una relación aproximada de BOD:N:P de 100:5:1. El nitrógeno y el fósforo son abundantes en las aguas residuales municipales, pero frecuentemente son deficientes en las aguas residuales industriales; cabe notar que solo el amoníaco, el nitrógeno o nitrato son disponibles para la biosíntesis.

Fig I.6 El mecanismo de la oxidación biológica aerobia



Como se muestra en la figura I.6 todos los compuestos orgánicos removidos en el proceso son o bien oxidados a CO_2 y H_2O o sintetizados a biomasa generalmente expresada como sólidos suspendidos volátiles. Como anteriormente se hizo notar, una porción pequeña de los compuestos orgánicos removidos son productos PMS.

La fracción de los compuestos orgánicos removidos origina varias síntesis, dependiendo de la naturaleza y de la biodegradabilidad de los compuestos orgánicos en cuestión. Un estimado grueso asume que la mitad es oxidada y la otra mitad sintetizada.

1.4.2.1.1.2 Tecnologías alternativas de tratamiento biológicas

lagunas.

En donde se dispone de grandes áreas de terreno, las lagunas constituyen un tratamiento simple y económico para aguas residuales no tóxicas o no peligrosas. Existen varias alternativas: Lagunas de captación y absorción; lagunas anaeróbicas; lagunas aeróbicas.

1.4.2.1.1.2.1. Lagunas aereadas.

Una laguna aerada es un sistema de dos o tres fosas, diseñado para remover compuestos orgánicos degradables. El contenido de la primera está totalmente mezclado para mantener todos los sólidos en suspensión. Esto maximiza la velocidad de eliminación de compuestos orgánicos. La segunda fosa opera a un nivel de agitación bajo, para permitir que los sólidos se asienten en el fondo, (los sólidos bajo degradación y estabilización anaeróbica). Una tercera fosa se emplea frecuentemente para una eliminación posterior de sólidos suspendidos y para promover la clarificación. Para evitar la contaminación del agua subterránea estas fosas deben ser aisladas. Véase Fig. 1.7.

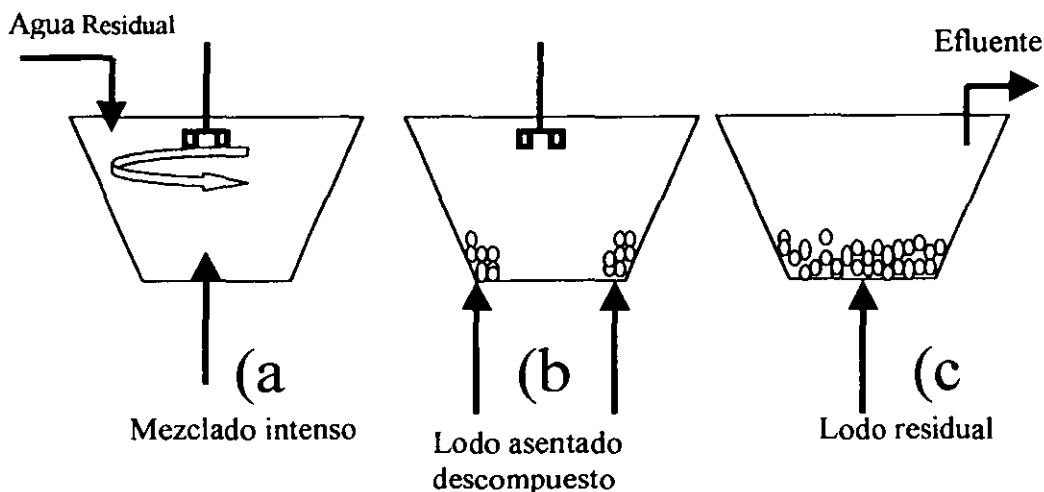


Figura I.7 Tipos de lagunas aeradas:
(a) aeróbica; (b) facultativa; (c) de sedimentación

1.4.2.1.1.2.2 lodos activados

En la actualidad, se dispone de varios procesos genéricos de lodos activados. (Véase figura I.8

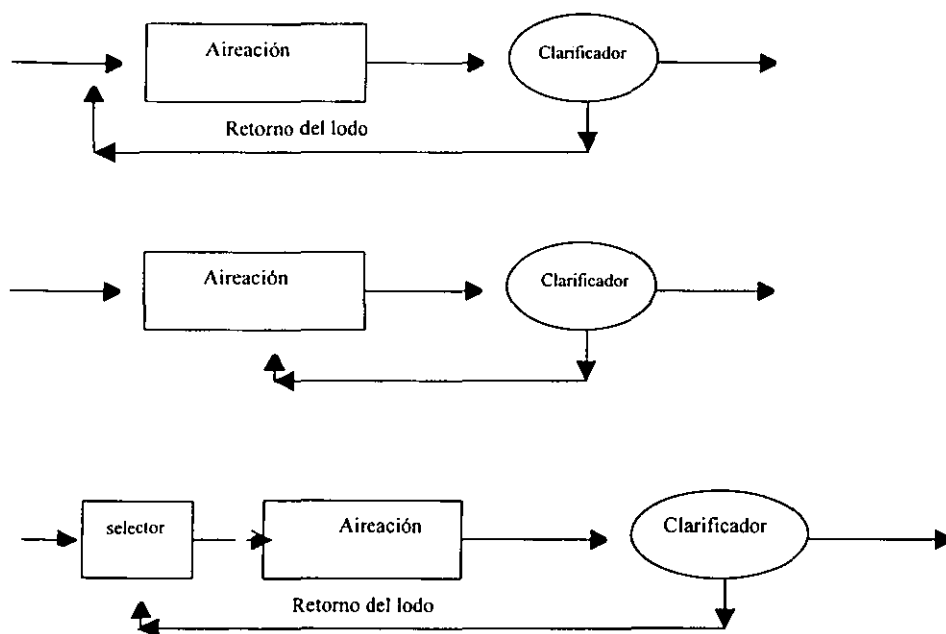


Figura I. 8 Tipos de procesos de lodo activado:(a) flujo con conexión (b) mezclado completo; (c) lodo selector activado

El funcionamiento de los procesos de lodo activado se puede resumir como sigue: La calidad del efluente se refiere a la edad del lodo; para aguas residuales más refractarias, se requiere un lodo con mayor edad; la prioridad degradable de los contaminantes puede ser reducida a niveles de $\mu\text{g/L}$, bajo condiciones de operación óptimas relacionadas con la edad del lodo; en la mayoría de los casos, se alcanzan los niveles de DBO solubles $< 10 \text{ mg/L}$ y la nitrificación y desnitrificación pueden lograrse a través de modificaciones en los procesos.

1.4.2.1.1.2.3. Procesos de película fija:

filtro de goteo.

Un filtro de goteo es un lecho empacado, generalmente plástico sobre el cual crece una película biológica, cuando un agua residual la atraviesa; los compuestos orgánicos y el oxígeno se difunden a través de esta, con lo cual se origina un proceso de biodegradación.

Discos biológicos rotatorios.

Un Disco Biológico Rotatorio, (DBR) es un proceso de película fija en el cual se desarrolla una película biológica sobre un cilindro de plástico rotatorio a través de cual, pasa el agua residual. Conforme el agua residual pasa a través del cilindro, el oxígeno se difunde en la película biológica causando degradación de los compuestos orgánicos. En la Figura I.9 Se puede apreciar el mecanismo de eliminación en los reactores de película fija.

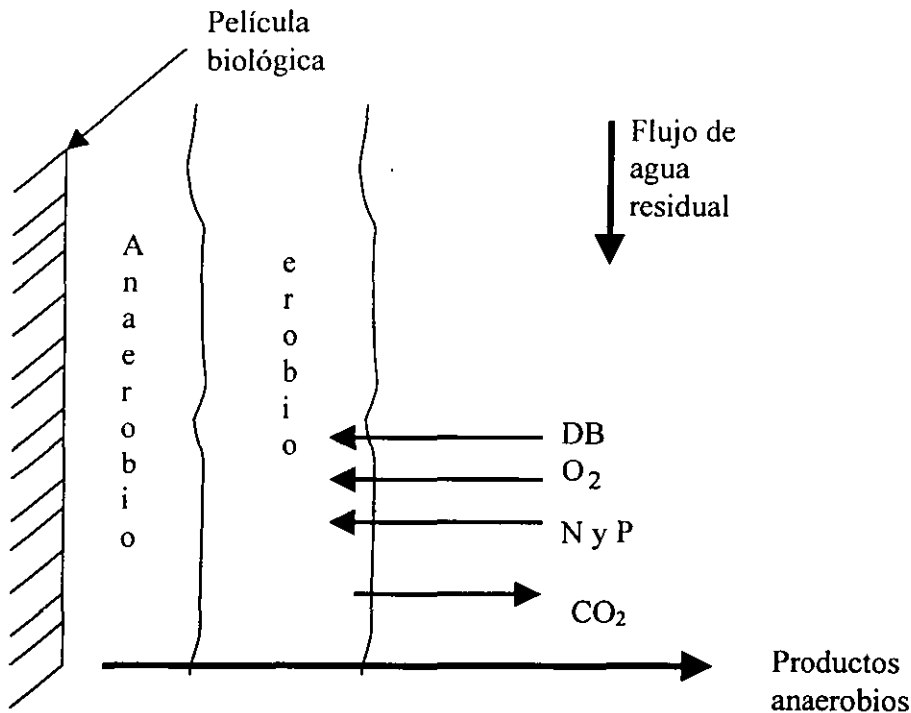
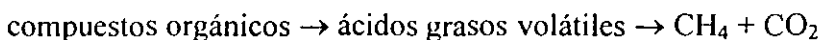


Fig. I.9 Mecanismo de eliminación en un reactor de película fija

1.4.2.1.1.3 Tratamiento anaerobio.

El tratamiento anaerobio se emplea generalmente para aguas residuales con alta carga orgánica. En el tratamiento anaerobio, se rompen compuestos orgánicos complejos a través de una secuencia de reacciones para obtener como productos finales, gas metano, CH_4 y dióxido de carbono, CO_2 :



Debido a que el tratamiento anaerobio no alcanza los niveles de descarga permitidos, este se emplea como un pretratamiento anterior a la descarga o a un proceso aeróbico subsecuente. Sin embargo es el más recomendable para aguas residuales altamente cargadas. Mientras que en el tratamiento aerobio se requiere energía para transferir el oxígeno, los procesos anaerobios producen energía en forma de gas metano. La operación exitosa de los procesos anaerobios depende de mantener una población de organismos afines al metano. Es sin embargo crítico que la edad del lodo anaerobio exceda la velocidad de crecimiento de los metano organismos. A 35°C el criterio de diseño común es un tiempo de retención del sólido de 10 días o más. El lodo anaerobio puede ser mantenido durmiendo por largos períodos de tiempo, lo cual hace al proceso atractivo para operaciones industriales estacionales como los de la industria del procesamiento de alimentos.

Tipos de Procesos Anaerobios

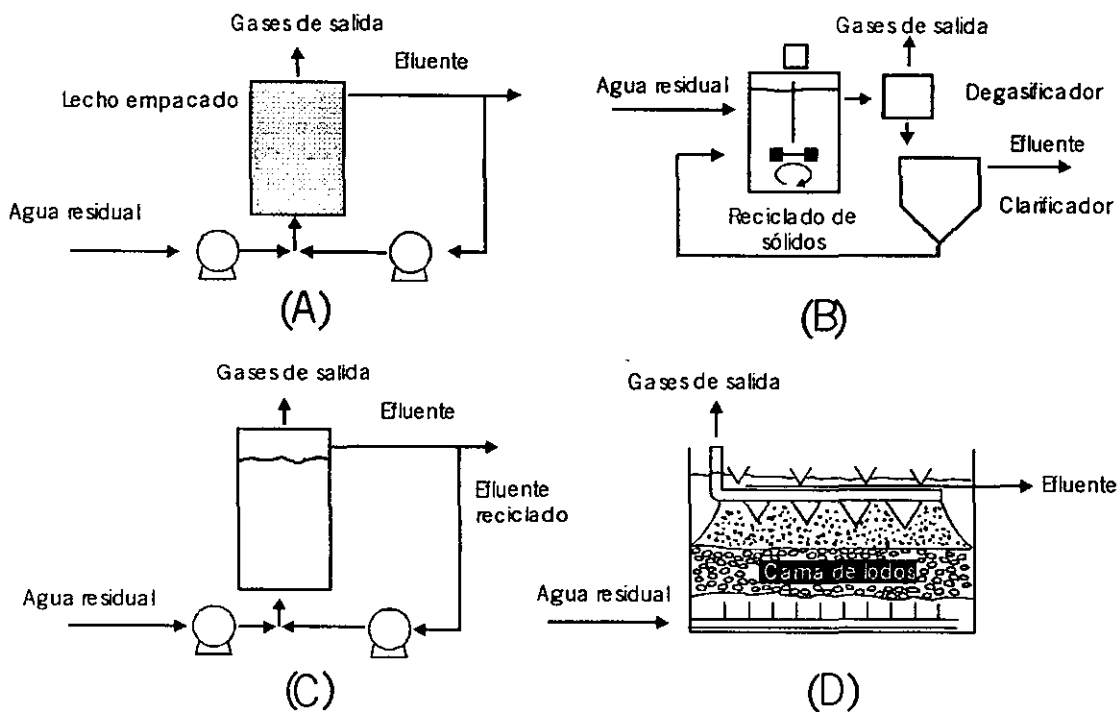
Hay cinco procesos principales cuyas variantes se encuentran propiamente en la naturaleza. Estos son los siguientes:

- 1) Filtros anaeróbicos. El filtro anaeróbico es similar a un filtro de goteo en el que una película biológica se genera en un medio. El lecho esta completamente sumergido y puede operar bien a contraflujo, bien en el mismo flujo. Para aguas residuales altamente contaminadas, se puede emplear un recirculador.
- 2) Contacto anaeróbico. Este proceso puede ser considerado como un lodo activado debido a que es recirculado del clarificador- separador al reactor. El material que abandona el reactor es una mezcla gas-liquido-sólido, se requiere de un degasificador al vacío para separar el gas y evitar que el lodo flote en el clarificador.
- 3) Lecho fluidizado. Este reactor consiste de un lecho de arena en el cual la biomasa está en crecimiento. Cuando las partículas de arena son pequeñas, en un volumen pequeño del reactor puede desarrollarse un volumen muy grande de biomasa. Para fluidizar el lecho, se requiere un gran reciclado.
- 4) Lecho de lodo anaerobio a contra flujo (UASB, por sus siglas en inglés). Bajo condiciones propias, el lodo anaeróbico se desarrolla como gránulos de alta densidad. Este forma un lecho de lodo en el reactor; a través del cual pasa el agua

residual. Debido a la densidad del lecho, se puede desarrollar en el, una gran concentración de biomasa.

- 5) Proceso ADI. El proceso ADI es un proceso anaeróbico a bajas velocidades; opera en un reactor que semeja un campo cubierto de fútbol. Debido a la baja velocidad, es menos susceptible al derramamiento, comparado con los procesos de alta velocidad. Su desventaja es la gran área de terreno requerida.

Con excepción del proceso ADI, los procesos anaerobios generalmente operan a temperaturas de 35°C. Para mantener esta temperatura, el gas metano generado en el proceso se usa para calentar el reactor.



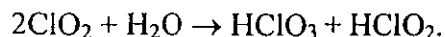
(A) Reactor filtro anaerobio (B) Reactor de contacto anaerobio
(C) Reactor de lecho fluidizado (D) UASB

Fig. I.10 Procesos de tratamiento anaerobios

I.4.2.1.2. Oxidación con productos químicos o con electricidad.

1.4.2.1.2.1 Cloro, Hipoclorito de sodio y Dióxido de cloro.

Son oxidantes de amplio uso, el dióxido de cloro se hidroliza a ácido clórico y cloroso. De acuerdo con la reacción:



Sólo el último actúa como oxidante ($E_0 = 1.64 \text{ V}$) Mientras que los iones cloratos son estables en agua. El dióxido de cloro no se usa comúnmente en el tratamiento de aguas.

El cloro ó el hipoclorito de sodio (Javelle water) actúan mejor en aguas residuales ligeramente acidificadas ($E_0 = 1.49 \text{ V}$) en donde aparecen como ácidos hipoclorícos sin disociar. En muchas condiciones ácidas, el cloro se involucra y en las soluciones básicas, los iones de hipoclorito son oxidantes menos poderosos ($E_0 = 0.90 \text{ V}$).

El ácido hipocloríco actúa como un oxidante y agente de cloración para sustancias orgánicas, lo cual es propiamente una desventaja en el tratamiento de aguas residuales, puesto que los derivados clorados generalmente son tóxicos y difíciles de descomponer⁽²⁰⁻²²⁾. Por ejemplo, el fenol es clorado varias veces antes de que ocurra su oxidación a ácido tricloromaleico y tricloroacético.

Los sustituyentes activantes (-OH, -NH₂, -NR₁R₂) promueven considerablemente la reacción, aún en presencia de otros sustituyentes, estabilizantes o inhibidores (-NO₂, SO₃H, -COOH, -Cl.) El mismo efecto ha sido observado con el uso de otros oxidantes así como con la oxidación electroquímica.

1.4.2.1.2.2. Peróxido de hidrógeno, muestra un potencial de oxidación más alto (en ambientes ligeramente ácidos) que el ácido cloroso ($E_0 = 1.77 \text{ V}$). La oxidación ocurre en presencia de hierro como catalizador y frecuentemente se obtiene ácido oxálico como producto final. Los productos de reacción generalmente son no tóxicos y sí biológicamente degradables. Las ventajas ecológicas del peróxido de hidrógeno, con respecto al cloro, deben compararse contra los altos costos involucrados. La técnica de tratamiento es muy simple y puede llevarse en aparatos convencionales (reactor agitado). El catalizador de hierro se precipita al final de la reacción y permanece en el tanque, para la próxima etapa.

1.4.2.1.2.3 Ozono. Es el oxidante más fuerte del grupo ($E_0=2.07V$) y ataca prácticamente todos los productos orgánicos. La oxidación del fenol ha sido investigada por varios autores.

El producto final principal de la oxidación es el ácido oxálico. Este es determinado analíticamente después de la oxidación de aguas residuales reales (con derivados nitrados y benceno sulfonados) y se refleja por la relación $DQO/COT < 1$. El consumo específico de ozono ($gO_3/gDQO$) aumenta marcadamente durante la oxidación, lo cual significa una disminución de la eficiencia de oxidación.

El ozono es producido en aire ú oxígeno, pero puede reaccionar solo en forma disuelta lo que involucra una forma de transferencia de masa de la fase gaseosa a la líquida. Se necesitan columnas de extracción relativamente grandes así como un tratamiento del gas residual. Para el diseño de plantas, se requiere de la optimización de los siguientes parámetros: pH, presión parcial de ozono y áreas específicas de contacto. Los costos de la ozonación (costos de inversión y de operación) son altos.

1.4.2.1.2.4 Oxidación electroquímica

El potencial electroquímico del ánodo, en medio acuoso está limitado por la formación de oxígeno ($E_0=0.815 V$ a $pH = 7$). Usando electrodos con alto sobrepotencial de oxígeno, este potencial puede ser alcanzado a $1.4V$ (Pt) ó $1.6 V$ (PbO_2), para obtener un potencial de oxidación entre el del cloro y el del peróxido de hidrógeno.

El ánodo debe ser estable en diferentes aguas residuales y permanecer catalíticamente activo para la oxidación. (Este tema se desarrollará a mayor profundidad en el siguiente capítulo). La oxidación electroquímica, como la ozonación, es considerablemente más rápida en soluciones alcalinas.

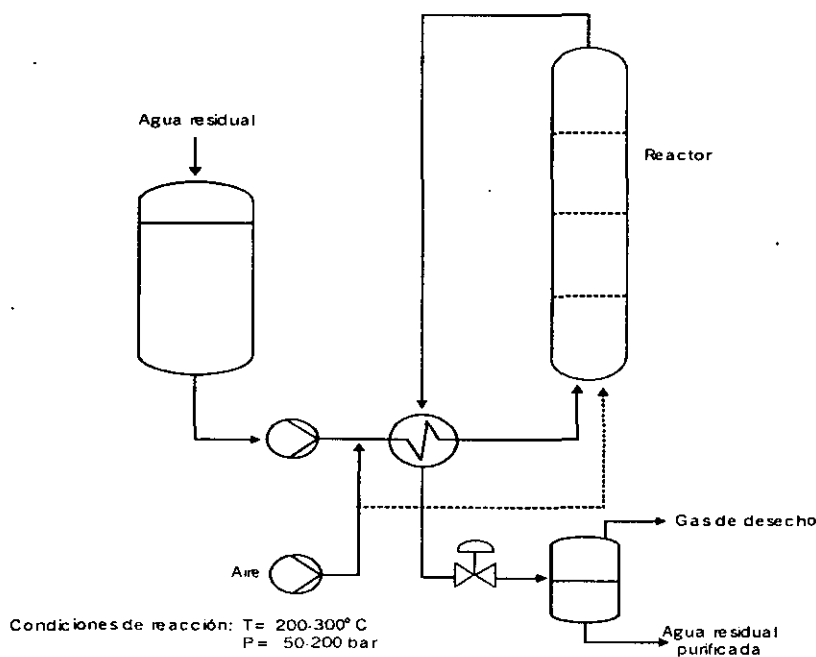
1.4.2.2 Procesos a temperaturas elevadas

1.4.2.2.1 Oxidación húmeda, ó combustión en fase líquida, con oxígeno molecular a $200-300^\circ C$ y $50-200$ bares, es un proceso poderoso y prácticamente cuantitativo. Dentro de $1/2$ a 2 horas en presencia de un catalizador de Cu, es posible la eliminación casi total de COT, aún con productos refractarios tales como dioxina, difenilo, aceite de maquinado, piridina etc.⁽²²⁾

Los enlaces orgánicos C-H son oxidados hasta CO_2 y H_2O (con trazas de CO). $-\text{NO}_2$ es convertido a N_2 , $-\text{NH}_2$ a NH_3 y compuestos orgánicos Cl, S, P hasta HCl , H_2SO_4 y H_3PO_4 , respectivamente.

Una planta a escala total consiste esencialmente de: reactor (columnas efervescentes hasta 30 m^3 en volumen), intercambiador de calor, bomba de alta presión y compresor. El agua residual es acondicionada en el tanque de colección, entonces mezclada con el catalizador y bombeada al reactor vía el intercambiador de calor ($10\text{-}50 \text{ m}^3/\text{h}$). El aire (10% en exceso) es comprimido hasta 50 - 200 bares y alimentado al agua residual. Después del enfriamiento, la mezcla oxidada es separada en las fases líquida y gaseosa. El catalizador es precipitado, filtrado y recirculado. El amoníaco se purifica y el monóxido de carbono se consume.

Fig. I.11 Diagrama de flujo de un proceso de oxidación húmeda



Tuvieron que resolverse numerosos problemas técnicos (corrosión y escalamiento del intercambiador de calor y del reactor), antes de que la primera planta pudiera ser puesta en operación. La inversión es alta pero, debido a que el proceso es especialmente recomendable para aguas residuales con alta toxicidad (aproximadamente 100 g DQO/L) con costos de inversión y de tratamiento (4.0 Millones de Francos suizos por 100 kg

DQO/h y aproximadamente 3.0 Francos suizos por kg de DQO), compite con otros procesos. (*1 Franco Suizo = 6.20 pesos mexicanos al 24.11.00*)

I.4.2.2.2 Proceso Modar (ó combustión en vapor super crítico), no ha superado, ⁽²³⁾ obstáculos de escalamiento. La oxidación ocurre en una fase homogénea a temperaturas mayores que la oxidación húmeda (aprox. 550 °C) y se completa en minutos. En principio, este proceso permite la separación de sales inorgánicas, en forma sólida (sulfato ó fosfato) ó como soluciones altamente concentradas (cloruros). Para evitar incrustaciones, el agua de entrada se calienta directamente con una parte del vapor super crítico que escapa del separador de sal.

Con cerca de 5% de productos orgánicos en el agua residual, el sistema es autosuficiente en energía. El agua así producida es limpia, y este proceso por consiguiente, ha sido propuesto como una alternativa a la desalinización de agua de mar a través de la adición directa de combustible.

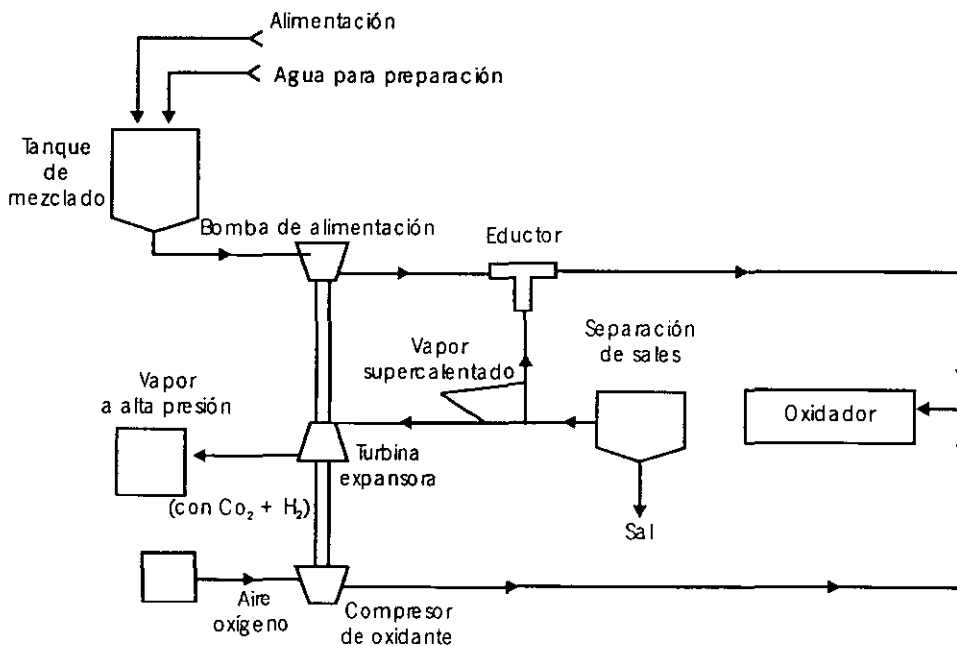


Fig. I.12 Diagrama de flujo del proceso MODAR en ambiente supercrítico

I.4.2.2.3 Oxidación con sales fundidas

La oxidación en sales fundidas soplando a través del aire, solamente es posible con el residuo sólido de la evaporación del agua residual. Los compuestos orgánicos no deben ser volátiles. Por ejemplo puede ser recomendable para un tratamiento de éste tipo, el agua residual de la producción ácida (naftalina, derivados de ácido sulfónico). En contraste con la combustión pura ó pirólisis a temperaturas de 1000 a 1200°C, la oxidación con sales fundidas a 750-850°C tiene la ventaja de producir pequeñas cantidades de gases de combustión prácticamente libres de sales.

I.4.2.2.4. Combustión de aguas residuales

Frecuentemente ha sido usada para aguas residuales refractarias y venenosas, aún a pesar de que, los costos de inversión (3-5 millones de Francos suizos /m³), (*1 Franco Suizo = 6.20 pesos mexicanos al 24.11.00*) el consumo de energía (~ 0.2 ton aceite pesado/m³) y los costos de operación (200-300 Francos suizos /m³), son altos.

El agua residual pretratada se piroliza en un horno a una temperatura aproximada de 1000°C con aire en exceso. Los gases residuales calientes (aprox. 11 ton por m³ de agua residual) primero son enfriados, luego son apagados con agua, en una torre y se liberan de los polvos utilizando electrofiltros.

La planta, relativamente complicada (figura I.13) requiere un mantenimiento intensivo. Su disponibilidad es menor al 70% (debido a la corrosión en las paredes del horno y las partes metálicas, además la planta se puede taponear por depósitos salinos, etc.). Una desventaja particular es el gran volumen de gas de combustión producido, que, junto con agua y dióxido de carbono, contiene algo de SO₂ y NO_x.

Babcok ha desarrollado un proceso de pirólisis con postcombustión para procesamiento de desechos y goma vieja que puede presentar una mejora. El desecho es pirolizado en presencia de óxido de calcio a 600°C en un horno rotatorio. El horno es calentado indirectamente por la postcombustión de los gases de pirólisis. Las sales inorgánicas y el coque presente se acumulan como escoria.

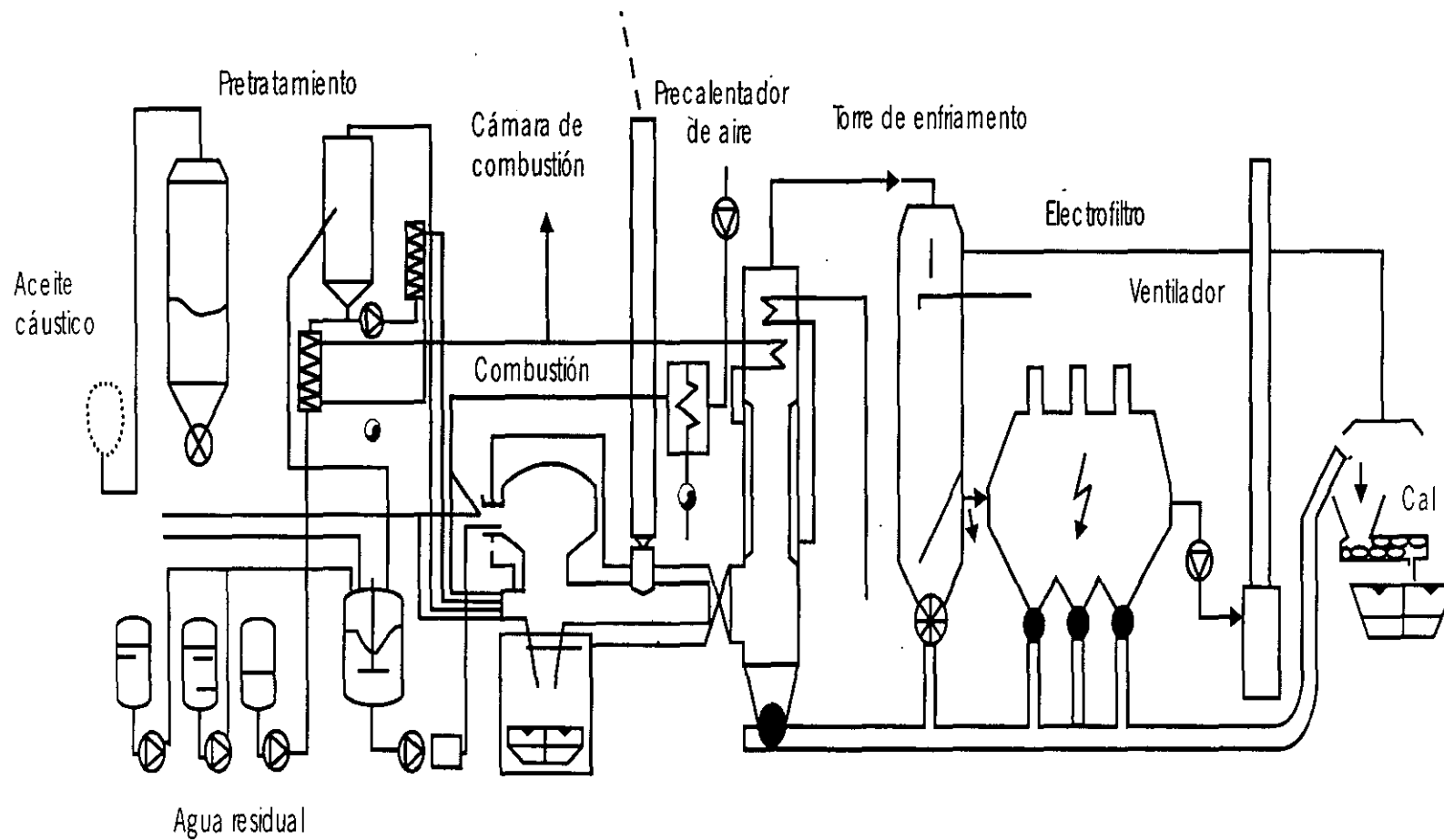


Fig. I.13 Planta de combustión de agua residual de 388 A. CIBA-GEIGY. Monthey.

Los costos de inversión y de operación son menores que en la combustión directa, mientras que el horno y la materia sólida son calentados solo a 600°C. La cantidad de gas residual es 40% menor. El proceso Babcock aún no ha tratado aguas residuales concentradas.

I.4.3 Procesos de separación y concentración

El agua residual frecuentemente se produce en forma relativamente diluida. En procesos de oxidación de alta temperatura (>300°C); tiene sentido concentrar primero el agua residual, para permitir una operación más eficiente. Los procesos de separación pueden dividirse en dos grupos: 1° Recuperación de los productos orgánicos y 2° separación del “agua limpia”⁽¹⁹⁾.

I.4.3.1 Aislamiento de los componentes orgánicos

Estos procesos permiten en principio, la recuperación y recirculación de los productos orgánicos separados.

I.4.3.1.1 Adsorción.

El carbón activado, el agente más común, es capaz de enlazar hasta una tercera parte de su peso en material orgánico antes de que estas sustancias aparezcan en el agua de drenaje. El carbón usado puede ser ó calcinado con los productos orgánicos (plantas pequeñas) o bien, regenerarse por pirólisis o tratamiento del vapor.

Las plantas de adsorción son muy eficientes y poco problemáticas. Las plantas de regeneración, por otro lado, son complicadas y caras (4- 6 Francos suizos/kg., de carbón activado ó 5-10 Francos suizos/kg. DQO). (*1 Franco Suizo = 6.20 pesos mexicanos al 24.11.00*) La aplicación de este proceso está restringida a casos especiales, ej. aguas residuales tóxicas, muy diluidas.

I.4.3.1.2 Extracción.

Hace uso de las diferencias en solubilidad de los productos a ser separados en agua y en solventes insolubles en agua. El último fluye contra la corriente de agua residual en

una columna. El grado de extracción depende, entre otras cosas del número de etapas teóricas, así como de la altura de la columna.

El solvente que transporta la materia separada tiene que ser regenerado usando destilación o reextracción. Los productos orgánicos se acumulan en forma concentrada y pueden ser recirculados o bien destruirse por la combustión.

De especial interés es el uso de intercambiadores iónicos líquidos, tales como trialkilamina (C8-C10 alquil substituyentes) para extraer ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos del agua residual. Se han alcanzado eliminaciones de COT mayores del 80% para aguas residuales reales. La reextracción con solución de sosa caústica en un factor de concentración mayor del 10. Los costos de extracción excluyen tratamientos de concentración, y son en el orden de 50 Francos suizos/m³ ó 1-3 Francos suizos /kg. de DQO. (*1 Franco Suizo = 6.20 pesos mexicanos al 24.11.00*)

I.4.3.1.3. Lavado.

El lavado con un gas o preferiblemente con vapor (porque es posible la condensación total), es el método preferido para eliminar solventes o sustancias orgánicas volátiles del agua residual. Los solventes, que normalmente se separan decantando el condensado pueden recircularse ó quemarse. Los costos son del orden de 10-20 Francos suizos/m³ ó de 0.5-2 Francos suizos /kg. de DQO. (*1 Franco Suizo = 6.20 pesos mexicanos al 24.11.00*)

1.4.3.2 Separación de agua.

Los siguientes procesos concentran el agua residual. El agua resultante separada puede ser recirculada ó descargada. El concentrado tiene que ser mineralizado por oxidación.

I.4.3.2.1. Procesos de membrana.

Desde hace algunos años han sido parte del tratamiento de aguas. Aunque estos procesos son, en principio, muy recomendables (El agua residual es separada en permeato y concentrado sin cambio de fase), están limitados por aspectos como:

- ◆ Presión osmótica (ósmosis inversa)
- ◆ Límite de retención (separación sal/materia orgánica)
- ◆ Estabilidad con respecto a solventes extremos (pH, temperatura, presión)
- ◆ Ensuciamiento (reducción del flujo del permeato)
- ◆ Especificidad del proceso (La capacidad de la membrana debe ser probada para cada clase de agua residual)

El proceso está trascendiendo estos problemas a través de mejoras en la calidad de las membranas. Ver. Figura I.14.

El agua residual es circulada a presión sobre los módulos de las membranas y el permeato se remueve continuamente. Después de aproximadamente 20 hrs de operación, el volumen inicial es reducido desde 1/10 hasta 1/20, y la eficiencia del permeato disminuye desde 25 hasta 15 l/m²h. Después de cada etapa, la planta debe ser limpiada enjuagando con una solución complejante (peligro de escamado). Los valores de retención promedio varían con el peso molecular de las sustancias disueltas y con la calidad de la membrana. Las membranas instaladas cuestan alrededor de 0.75 millones de Francos suizos por 100 m², y los costos de operación totales son de 10-25 Francos suizos/m³ ó 1 Franco suizo/kg. DQO. *(1 Franco Suizo = 6.20 pesos mexicanos al 24.11.00)* Los valores de separación promedio para este tipo de planta, varían con el peso molecular de las sustancias disueltas y con la calidad de la membrana.

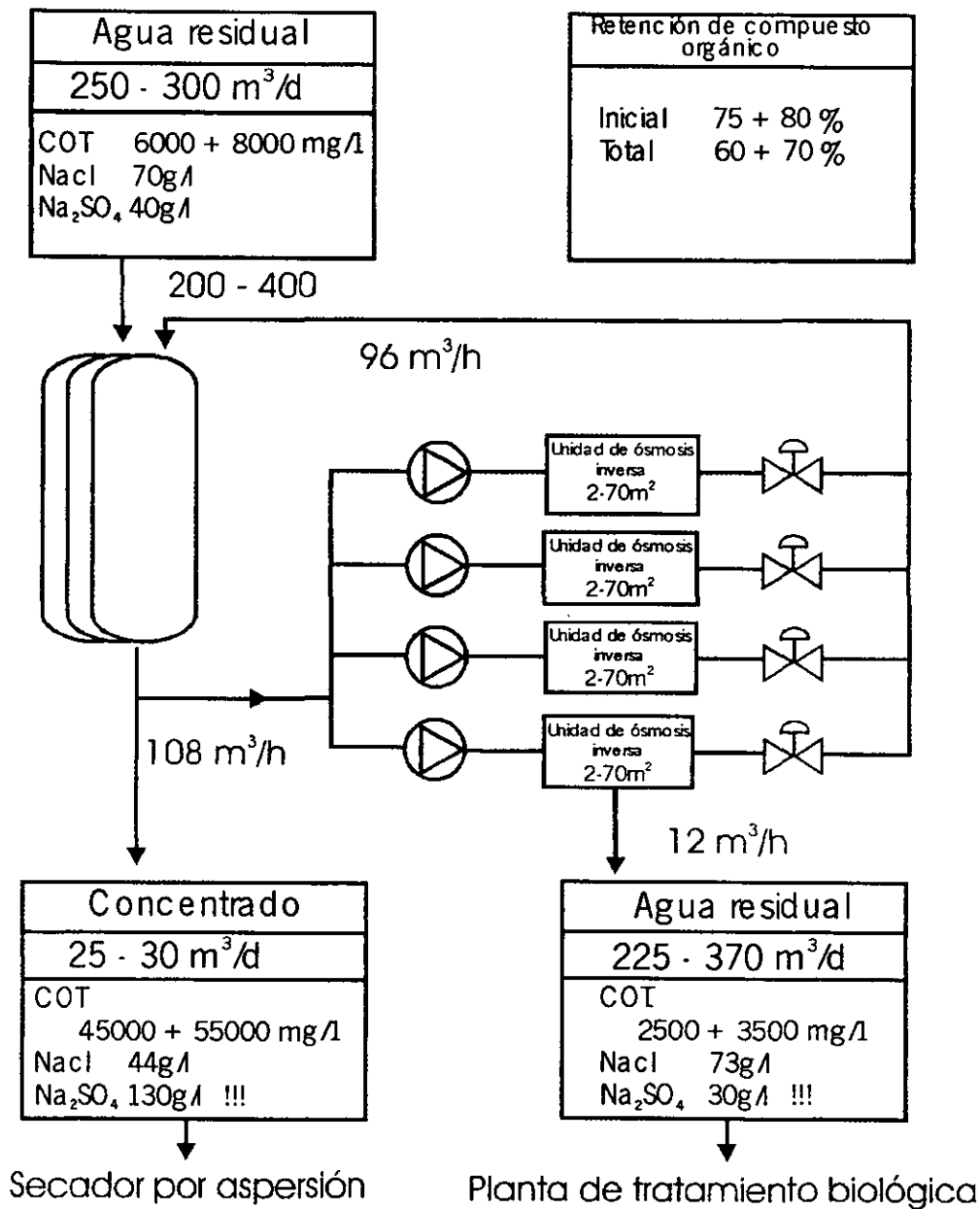


Fig. I.14 Diagrama de Flujo de la concentración de aguas residuales por el proceso de membranas.

I.4.3.2.2. Destilación.

La aplicación del bien conocido "proceso de evaporación" de agua residual, puede ser impedido por la contaminación del destilado (con productos volátiles diferentes del agua) ó por la separación de sales.

Las plantas de múltiples etapas ó de termo-compresión, posiblemente en combinación con la separación de sales, son usadas de preferencia para la evaporación simple. Con concentración por un factor de 10, los costos de operación de entre 40-50 Francos suizos/m³ en una planta de dos etapas ó ~ 0.5 - 1 Franco suizo/kg. DQO (*1 Franco Suizo = 6.20 pesos mexicanos al 24.11.00*). El concentrado debe ser dispuesto adecuadamente.

I.4.3.2.3. Secado.

Se evita en lo posible, debido a que involucra el manejo de material sólido. Si es necesario, los procedimientos normales y el equipo para secado son usados con los costos correspondientes (0.5 - 2 Francos suizos/kg. agua evaporada) (*1 Franco Suizo = 6.20 pesos mexicanos al 24.11.00*).

1.5. Conclusiones y tendencias en la purificación de las aguas residuales industriales

La purificación biológica, la oxidación húmeda y la combustión de aguas residuales son, en general tres procesos de tratamiento importantes para aguas residuales industriales. La purificación biológica no es recomendable para aguas residuales con alto contenido de carga orgánica ó compuestos orgánicos refractarios; éstos pueden ser quemados eficientemente, por otro lado, la combustión no puede ser usada para el tratamiento de aguas residuales diluidas.

Si se aplica la combustión, primero debe separarse la planta de aguas residuales en agua biológicamente tratable y en biológicamente no tratable. Los procesos de concentración, especialmente aquellos que utilizan membranas pueden ser útiles como pretratamientos para la segunda clase de procesos.

Los procesos químicos y electroquímicos, que no se emplean ampliamente, son especialmente prometedores para eliminar altos contenidos de COT y DQO. La combinación de oxidación por ozono ó mejor aún, el tratamiento electroquímico, con purificación biológica es prometedora. Estos dos procesos, más caros, pueden ser considerados como pretratamientos ó post-tratamientos y el grado de oxidación, el consumo de ozono o de electricidad, seleccionarse de manera que transformen los productos refractarios en moléculas biodegradables más pequeñas (ejemplo, derivados de ácido maléico) a costos menores. Esto significa que, en algunas circunstancias, pueden evitarse dos sistemas separados de disposición de aguas residuales, sí la planta de pretratamiento está directamente conectada a la línea de producción.

La purificación biológica no ha sido del todo optimada. Un incremento en la relación espacio/tiempo, puede hacer este proceso más económico. Por los resultados que ahora se tienen, los tiempos de retención en las plantas de tratamiento biológico son altos, lo cual incide en una necesidad de grandes espacios. Para grandes flujos de aguas residuales, estas tecnologías son competitivas, sin embargo para pequeños flujos, sus costos de inversión no se recuperan rápidamente. En las tablas 1.8 y 1.9 se resumen las alternativas de tratamiento biológicas y químicas, respectivamente.

CAPÍTULO 2

“PROCESOS DE ELECTROOXIDACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES”

Contenido	Página
II ELECTROOXIDACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES.	
II.1. Introducción	51
II.2. Electroquímica	54
II.2.1. Características de los Procesos Electroquímicos	56
II.2.1.1. Versatilidad	56
II.2.1.2. Eficiencia en el consumo de energía	56
II.2.1.3. Disponibilidad para la automatización	57
II.2.1.4. Eficiencia de costos	57
II.2.2. Consideraciones económicas	57
II.2.3. Procesos electroquímicos para el tratamiento de desechos	57
II.2.4. Procesos Integrados para la protección ambiental	57
II.3. Electrooxidación	58
II.3.1. Electrooxidación directa	58
II.3.1.1. Método de conversión electroquímica	58
II.3.1.2. Método de combustión electroquímica	58
II.3.1.3. Oxidación anódica de especies tóxicas	59
II.3.2. Electrooxidación indirecta	60
II.3.2.1. Generación electroquímica de oxidantes químicos	60
II.3.2.1.1. Ozono $-O_3$	61
II.3.2.1.2. Peróxido de hidrógeno, H_2O_2	66
II.3.2.1.3. Permanganato de Potasio, $KMnO_4$	70
II.3.2.1.4. Cloro e hipoclorito de sodio, $-Cl_2$ y $NaOCl^-$	70
II.3.2.1.5. Dióxido de Cloro, ClO_2	71
II.4. Procesos comerciales	72
II.5. Recapitulación	73

II.1 Introducción

La aplicación de la electroquímica y la ingeniería electroquímica en procesos industriales tiene una tradición muy vieja. La economía industrial depende fuertemente de los procesos electroquímicos. Los compuestos químicos inorgánicos como cloro, sosa cáustica y clorato han sido producidos comercialmente por más de un siglo. Los metales son depositados electroquímicamente de sus soluciones en procesos de electrorecuperación, en los procesos de electrorefinamiento para la purificación de metales, ó en electrorecubrimiento como un medio de protección de superficies o decoración⁽²⁴⁾. La electrosíntesis de productos orgánicos e inorgánicos, también tiene sus raíces en el siglo anterior, y ahora se usa en un gran número de procesos comerciales. Las baterías y las celdas de combustión son usadas para la interconversión y almacenamiento de energía y no están limitadas por la eficiencia de Carnot como los dispositivos térmicos. La corrosión, otro proceso electroquímico se estima que cuesta miles de millones de dólares anualmente sólo en los Estados Unidos⁽²⁵⁾. En la figura II.1. Se pueden apreciar las relaciones que guardan entre sí, la ciencia, la ingeniería y la industria electroquímica. En la figura II.2. Se esquematizan los fundamentos de la industria electroquímica ⁽²⁶⁾.

El aumento de la conciencia ambiental, se ha traducido en una variedad de nuevos procesos electroquímicos, para la purificación de desechos industriales^(9,27,28) y para la recuperación de compuestos químicos. La electroquímica, puede ofrecer soluciones viables para el tratamiento de una amplia variedad de efluentes acuosos. Las tecnologías electrolíticas, están basadas en la oxidación o la reducción de especies. En éstas, el electrón es el reactivo principal, lo que evita el uso de otros compuestos químicos que, por si mismos pueden ser tóxicos o peligrosos.

En este capítulo, se presentarán de manera muy general, las bases teóricas de la Electroquímica y sus aportes en el área ambiental, como marco para la descripción posterior de la Electrooxidación, aplicada al tratamiento de aguas residuales industriales.

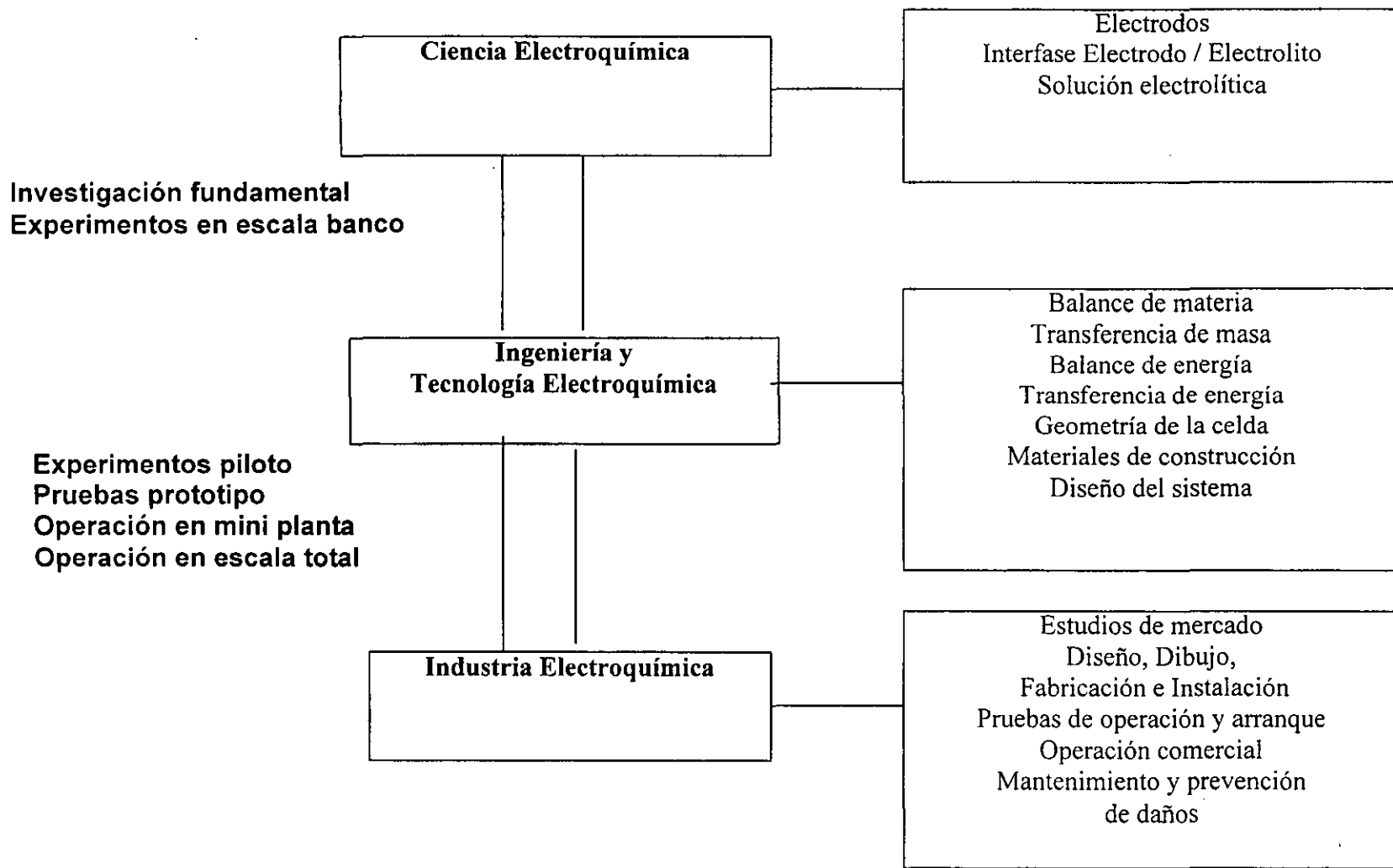


Figura II. 1 Relaciones y papel de la ciencia, ingeniería e industria electroquímica.

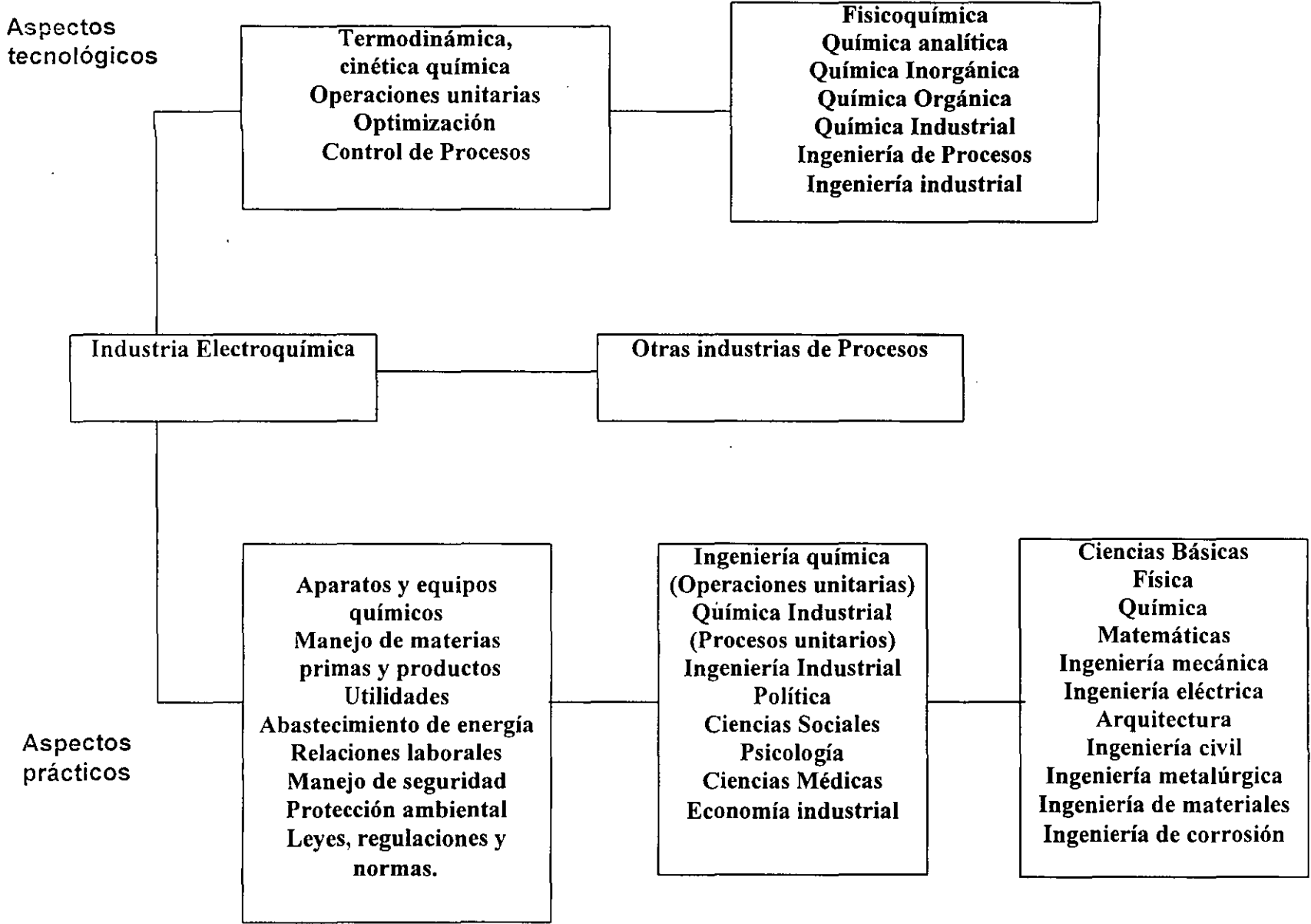


Figura II.2 Fundamentos de la industria electroquímica.

II.2 Electroquímica.

La Electroquímica puede definirse como el estudio de los fenómenos de transferencia de carga. (Como tal, el campo de la electroquímica incluye un amplio espectro de fenómenos físicos y químicos). Entre éstos: química de las baterías, fotosíntesis, electrodos selectivos a iones, coulombimetría y muchos procesos bioquímicos. La electroquímica, además ha encontrado muchas aplicaciones prácticas en determinaciones analíticas.

Los sistemas electroquímicos, transforman la energía química en eléctrica y viceversa, a través de reacciones de transferencia de carga. Estas reacciones ocurren en la interfase. Los procesos electroquímicos, se dividen en dos categorías: 1) Procesos Electrolíticos. 2) Procesos Voltaicos o Galvánicos^(25,26,29).

- 1) Procesos electrolíticos. Son procesos electroquímicos no espontáneos, a los cuales es necesario suministrar energía eléctrica de alguna batería o fuente de poder. Ejemplo: Electrólisis del agua; Producción de aluminio; Electrooxidación.
- 2) Procesos Voltaicos o Galvánicos. Son procesos electroquímicos espontáneos y hay generación de corriente eléctrica, por la simple conexión de dos medias celdas. Ejemplo: Baterías; Celdas de combustión.

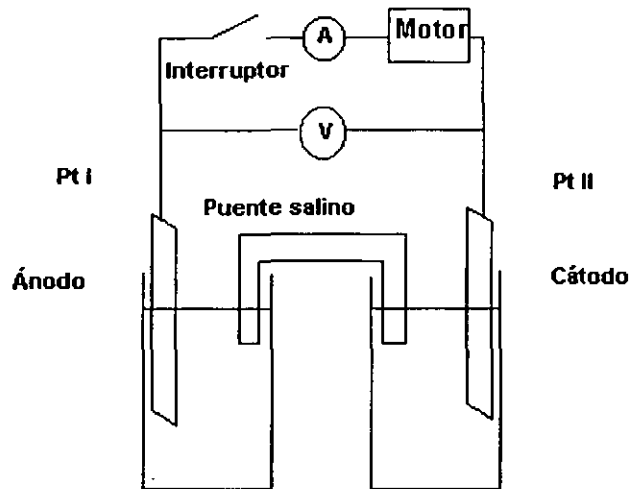
Los sistemas electroquímicos pueden describirse usando los principios fundamentales de la termodinámica, la cinética y los fenómenos de transporte.

En la tabla 2.1 Se resumen algunos de los términos y conceptos electroquímicos más importantes^(25,26,29-31). Y en la figura II.3⁽²⁹⁾. Se muestra el esquema de una celda electroquímica en la que se realiza un proceso electrolítico; a esta categoría, pertenecen los procesos de electrooxidación.

Tabla 2.1 Términos y conceptos electroquímicos

Reacciones electroquímicas	Reacciones químicas en las cuales hay transferencia de electrones. Existen semireacciones electroquímicas: 1) de oxidación, 2) de reducción.
Corriente eléctrica, (I)	Se mide en ampere, [A] que es unidad básica del SI. Existen dos tipos de corriente eléctrica: Corriente directa (CD), la corriente fluye en una sola dirección. Corriente alterna (CA) la corriente fluye alternadamente en direcciones opuestas.
Carga eléctrica, (Q)	Es el producto de la corriente eléctrica por el tiempo; $Q = I t$. Se mide en coulombios [C]. Se pasa una carga de un coulombio, cuando fluye una corriente de 1 A en un tiempo de 1 segundo.
Resistencia eléctrica, (R)	Es la resistencia al paso de la corriente eléctrica; se mide en ohms [Ω]. Cuando se gasta un Joule de energía en generar una corriente de 1 A, a través de una resistencia, la resistencia eléctrica es de 1 Ω .
Ley de Ohm $E = IR$	Esta ley relaciona las cantidades eléctricas de corriente, I, [A] y resistencia, R, [Ω] con el potencial eléctrico o diferencia de potencial, E, [V].
Potencial eléctrico ó diferencia de potencial, (E)	La unidad SI para la diferencia de potencial es el volt, [V]. Una diferencia de potencial de un Volt dirige una corriente de 1 A, a través de una resistencia de 1 Ω , cuando se gasta 1 J de energía y pasa en el proceso 1 C de carga.
Joule	Unidad básica del SI para medir energía, es el producto Volt-Coulombio.
Trabajo eléctrico	Es el producto potencia eléctrica por tiempo de electrólisis, $1Ws = 1V \cdot 1A \cdot 1s = 1J$ Industrialmente se expresa en Kwatt*hora = 3 600 000 Ws
Potencia eléctrica	Es el producto $E \cdot I = Vol \cdot Ampere = 1 Joule/s = 1 Watt$
Estado de oxidación	La carga que un átomo posee en uno o más compuestos ó iones.
Reacción de oxidación	Los electrones son perdidos por los átomos de los elementos involucrados en la reacción. La carga de éstos átomos se vuelve más positiva. Los electrones aparecen como productos.
Reacción de reducción	Los electrones son ganados por los átomos de los elementos involucrados. La carga de éstos átomos se vuelve menos positiva. Los electrones aparecen como reactivos.
Ion	Es un átomo ó molécula que ha adquirido una carga eléctrica.
Catión	Es un ión con carga positiva.
Anión	Es un ión con carga negativa.
Especies neutras	Compuestos moleculares y átomos sin carga.
Electrolito ó Conductor ionico	Una solución que contiene iones y conduce la electricidad por el movimiento de la carga de los iones.
Electrodo ó Cond. Electrónico	Alambres o placas metálicas, en los cuales, la carga se transporta por el movimiento de los electrones.
Puente salino	Es un tubo que contiene una concentración relativamente alta de una sal iónica, como cloruro de potasio, que puede sujetarse por un gel semisólido de agar-agar. Sirve para conectar el flujo de carga iónica entre diferentes soluciones electrolíticas.
Anodo	Electrodo sobre el cual ocurre una reacción de oxidación, (semireacción anódica).
Cátodo	Electrodo sobre el cual ocurre una reacción de reducción, (semireacción catódica).
Densidad de corriente (i)	Es la corriente, I que pasa en una unidad de área de la superficie del electrodo, A, [A/cm^2], [A/m^2]. Expresa la velocidad de reacción de un proceso electroquímico.
Eficiencia de corriente (φ)	$\varphi = (w'/w) \times 100$ (%). Es el cociente de la transformación electroquímica, estimada de acuerdo a las leyes de Faraday (w'), kg; entre la real, (w) en kg. Por 100.
Celda electroquímica (electrólisis)	Dispositivo que consta de dos o más electrodos, conectados por conductores metálicos, alambres, a una fuente externa de energía. Sobre cada electrodo ocurre una reacción de oxidación o de reducción. Los electrodos están sumergidos en un electrolito.

Figura II. 3 Celda electroquímica



II.2.1 Características de los procesos electroquímicos:

Los procesos electroquímicos, ofrecen varias características promisorias para la prevención y la remediación de los problemas de contaminación. La ventaja inherente de los procesos electroquímicos es su compatibilidad ambiental, debida al hecho de que el principal reactivo, el electrón, es un reactivo limpio. La eliminación de las especies contaminantes por procesos de oxidación/reducción puede llevarse a cabo directamente en una celda electroquímica, sin la adición de compuestos químicos oxidantes o reductores. Además, la alta selectividad de muchos de esos procesos ayuda a prevenir la formación de subproductos indeseados, los cuales en muchos casos deben ser tratados como desechos.

Otras ventajas atractivas son^(27,28):

II.2.1.1. Versatilidad:

Se pueden llevar a cabo oxidaciones o reducciones directas o indirectas, separación de fases, concentración o dilución, funciones biocidas; pueden operar con una variedad de contaminantes, ej., gases, líquidos y sólidos además, pueden tratar volúmenes tan pequeños como del orden de microlitros hasta volúmenes mayores, del orden de millones de litros.

II.2.1.2. Eficiencia en el consumo de energía:

Los procesos electroquímicos generalmente tienen requerimientos de energía menores que sus contrapartes no electroquímicas, por ejemplo: Incineración térmica. Los electrodos y las celdas pueden diseñarse para minimizar pérdidas de potencia debidas a una pobre distribución de corriente, caídas de voltaje y reacciones colaterales.

II.2.1.3 Disponibilidad para la automatización:

Las variables eléctricas, potencial y corriente son particularmente recomendables para facilitar los procesos de automatización.

II.2.1.4. Eficiencia de costos:

Las construcciones de la celda y del equipo periférico, son generalmente simples y si se diseñan de manera apropiada también son económicas.

Solo es posible efectuar consideraciones detalladas sobre la economía de los procesos, cuando las condiciones de operación de éstos están completamente especificadas. Sin embargo, es de ayuda realizar algunas consideraciones generales en la economía inicial de los procesos. (Ver tabla 2.2). Este tema se tratará más ampliamente en el capítulo siguiente.

Tabla 2.2. Consideraciones económicas de las celdas electroquímicas

1) Costos de Inversión	➤ Celdas: (Material de construcción, electrodos) ➤ Equipo auxiliar: (Tanques de almacenamiento, bombas, rectificadores, computadoras, equipo de monitoreo, otras unidades de proceso).
2) Tiempo de vida del proceso	➤ Celda ➤ Componentes ➤ Costo de los reemplazos
3) Costos de energía	➤ Celda ➤ Equipo auxiliar
4) Balance de costos	➤ Valor de los productos químicos recuperados contra costos de tratamiento y confinamiento.
5) Minimización del consumo de energía	➤ Evitar reacciones competitivas ➤ Minimizar el voltaje de la celda

Considerando las medidas enfocadas a la protección ambiental, se deben distinguir dos conceptos alternativos:

II.2.3. Procesos electroquímicos para tratamiento de desechos:

Estos incluyen todas las técnicas en las cuales los compuestos tóxicos son eliminados de gases, líquidos o aún sólidos.

II.2.4. Procesos integrados para la protección ambiental:

Estos incluyen reciclaje de materiales valiosos y la sustitución de procesos generadores de desechos, por tecnologías electroquímicas limpias con poca o sin producción de residuos.

Aunados a estos procesos, la electroquímica provee ventajas considerables en el campo de las técnicas electroanalíticas. Tales técnicas son recomendables para la automatización, el control y el monitoreo continuo de contaminantes^(27,28,32,33).

II.3 Electrooxidación

Las tecnologías de electrooxidación, objeto de estudio de ésta Tesis, son tecnologías que han sido desarrolladas con base al principio de una reacción de oxidación promovida por un proceso electroquímico, para degradar la materia orgánica contenida en efluentes industriales. En la Tabla 2.3 se brinda un panorama general de éstas.

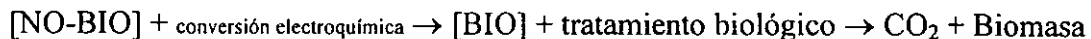
Definición	➤ Reacciones de oxidación originadas por un proceso de electrodo ⁽¹⁰⁾ .
Principio	➤ Transformación parcial o destrucción total de las moléculas de los contaminantes.
Aplicaciones	➤ Tratamiento de: ➤ Desechos. ➤ Efluentes industriales con compuestos biorefractarios ➤ Aguas residuales de la industria textil
Características	➤ Reacciones altamente no selectivas: El electrodo puede aplicarse a composiciones diferentes de aguas de descarga, con eficiencia de corriente aceptable ⁽³⁴⁾ . ➤ Eficiencia de oxidación independiente del pH del agua residual.
Clasificación	➤ <u>Electrooxidación directa</u> : Los compuestos orgánicos son oxidados en la superficie del electrodo ⁽³⁵⁾ . ➤ <u>Electrooxidación indirecta</u> : Electroquímicamente se generan oxidantes químicos, los cuales oxidan los compuestos orgánicos en el seno de la solución ⁽³⁶⁾ .
Ejemplos de Aplicaciones comerciales (Ver Apéndice 3)	➤ BrineCell (EEUU) ➤ DW-CHEM-TECH GmbH (Alemania) ➤ EMKA (Alemania)

II.3.1. Electrooxidación directa.

De acuerdo a su aplicación y al mecanismo de oxidación, algunos investigadores han dividido la electrooxidación directa en dos ramas⁽³⁷⁾:

II.3.1.1 Método de conversión electroquímica

En el cual, los compuestos orgánicos no biodegradables (NO-BIO) son transformados a compuestos orgánicos biodegradables (BIO) los cuales ya pueden ser tratados biológicamente:



II.3.1.2. Método de combustión electroquímica

En el cual, los compuestos no biodegradables son completamente oxidados hasta dióxido de carbono y agua:



La diferencia entre un proceso de conversión y uno de combustión electroquímica estriba en el material anódico empleado (El material de electrodo para una conversión electroquímica debe tener una alta actividad electroquímica para abrir el anillo aromático. El material de electrodo para una combustión electroquímica debe tener una alta actividad electrocatalítica⁽³⁷⁾)

En publicaciones anteriores^(33,34), se ha reportado que el análisis de intermediarios de reacción y medidas de la eficiencia de corriente, demuestran que los "materiales anódicos tradicionales" (Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂) favorecen la conversión electroquímica (Los productos finales de la oxidación son los ácidos carboxílicos), pero con baja eficiencia de corriente, contrariamente a los ánodos de Ti/SnO₂, Ti/PbO₂ que no solo proporcionan alta eficiencia de corriente, sino que además favorecen la combustión electroquímica.

II.3.1.3. Oxidación anódica de especies tóxicas.

Los altos potenciales de electrodo, se pueden seleccionar de manera conveniente para la oxidación de compuestos tóxicos en el ánodo de una celda electroquímica. El límite superior, está determinado por la estabilidad del material anódico y por las reacciones laterales^(37,38) (Como la evolución del oxígeno o la evolución del cloro, en las soluciones de cloruro), las cuales disminuyen la eficiencia de corriente. Por lo tanto, el material anódico debe tener un alto sobrepotencial para la evolución de oxígeno. Es bien conocido, que el dióxido de plomo posee esta propiedad y se ha usado de manera extensiva en oxidaciones a altos sobrepotenciales. Los ánodos dimensionalmente estables de los tipos usados en el proceso de cloro-alcali y de electrólisis de agua, no proporcionan altos sobrepotenciales. El titanio platinado es mejor en este respecto, pero es caro. Por otro lado, se ha estudiado que, los electrodos de dióxido de estaño dopados sobre titanio proporcionan sobrepotenciales para la evolución de oxígeno mayores que para el dióxido de plomo y el platino⁽³⁷⁾. Utilizando la oxidación del fenol como un caso tipo, se mostró que la velocidad de la eliminación del fenol fue mucho mayor para el SnO₂ que para el PbO₂ y el Pt. Resultados similares se han obtenido para la electrooxidación de aguas residuales biológicamente refractarias⁽³⁴⁾. La eficiencia (típicamente, entre 30 y 40%) fue cinco veces mayor que para un ánodo de platino. En un medio de cloruros, se produjo menos cloro que con los ánodos de platino. No se encontraron interferencias con el cátodo, lo cual indica una oxidación irreversible a productos de reacción que no pueden ser reducidos en el cátodo. Los requerimientos de energía para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos en aguas

residuales pueden ser disminuidos hasta 30-50 kW h kg⁻¹ de DQO (Demanda Química de Oxígeno).

II.3.2. Electrooxidación indirecta.

Así se ha llamado al proceso electroquímico de generar oxidantes químicos. El proceso de tratamiento es una oxidación química, la cual, como un proceso de tratamiento puede ser más benéfica que otras tecnologías disponibles las que: a) mudan los problemas (transporte y confinamiento), b) concentran los problemas (adsorción sobre carbono, osmosis inversa), c) transfieren los problemas a otro medio (arrastre por aire), ó d) Tienen un rango de condiciones de operación extremadamente restringido (tratamiento biológico). La oxidación química es uno de los pocos procesos que puede destruir compuestos peligrosos y tóxicos "in situ"⁽³⁶⁾. En la Tabla 2.4, se esquematizan diversos conceptos involucrados en la electrooxidación indirecta.

Tabla 2.4. Electrooxidación Indirecta

<i>Beneficios de la generación electroquímica de oxidantes químicos</i>	Oxidación Química		
	<i>Características de los oxidantes ambientalmente aceptables</i>	Diferentes grados de oxidación y sus características.	
1) Regulación precisa de la eficiencia del producto y de la pureza a través del control de corriente y potencial aplicado.	A. Reactivo con los compuestos a ser tratados	♦ <i>Degradación primaria</i>	✓ Ocurre un cambio estructural en los compuestos originales, lo que permite que sean eliminados de manera más fácil por otros procesos (ej. tratamiento biológico, adsorción, etc.).
2) Eliminación o minimización de la generación de subproductos químicos durante la síntesis del oxidante.	B. Con poca o sin producción de subproductos indeseables		
3) Se puede eliminar el transporte y el almacenamiento de oxidantes tóxicos y peligrosos, por la producción de éstos "in situ" en una cantidad proporcional a la concentración de los desechos.	C. Fácilmente disponible	♦ <i>Degradación aceptable</i>	✓ La descomposición de los compuestos originales hasta disminuir su toxicidad.
4) Los procesos electroquímicos pueden tener ventajas económicas sobre las rutas de generación de oxidantes tradicionales, especialmente en uso a pequeñas escalas.	D. Precio razonable	♦ <i>Degradación final</i>	✓ Mineralización de los compuestos orgánicos originales: Conversión hasta CO ₂ + H ₂ O

En lo que resta de este capítulo se discutirá el potencial que ofrece la síntesis electroquímica de algunos oxidantes, para el tratamiento de aguas residuales con compuestos orgánicos.

II.3.2.1.1. Ozono - O₃.

Tabla 2.5. OZONO (O₃)⁽³⁹⁻⁴¹⁾

1) Características químicas	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Molécula de forma triangular ➤ Gas inestable ➤ Olor dulce característico ➤ Detectable en aire, por el olfato, en concentraciones de 0.01 ppm ➤ Segunda molécula oxidante más poderosa ➤ Oxidante no contaminante (Se reduce a oxígeno en una oxidación orgánica).
2) Aplicaciones	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Tratamiento de agua potable ➤ Tratamiento de olores y colores en plantas de tratamiento de aguas residuales industriales y municipales ➤ Agente blanqueador ➤ Precursor para la manufactura de intermediarios farmacéuticos.
3) Síntesis	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Proceso de descarga Corona ➤ Procesos electrolíticos. Tienen ventajas económicas para flujos de producción menores a 6.8 kg/día⁽⁴²⁾.
<p>En agua ozonada en presencia de luz ultravioleta (UV) ó peróxido de hidrógeno, se generan radicales hidroxilo (OH[•]) que son agentes oxidantes más poderosos que el ozono o el peróxido solos⁽³⁹⁻⁴¹⁾.</p>	

II.3.2.1.1.1. Procesos de Producción

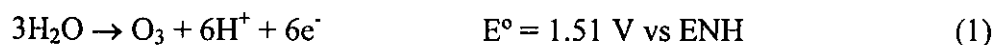
Tabla 2.6. Proceso de Descarga Corona.

Descripción
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Es el proceso comercial utilizado actualmente para la producción de ozono ◆ Voltaje alterno de ~ 20,000 V entre dos electrodos sobre los que fluye aire seco y oxígeno. ◆ El átomo de oxígeno que se forma, se combina con una molécula de O₂ para formar ozono. ◆ El ozono producido por éste método tiene una concentración aproximada de 2-6 % en peso, en fase gaseosa.
Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Se restringe el uso del ozono para tratamiento de aguas residuales debido a las bajas concentraciones obtenidas por éste método. ◆ Bajas eficiencias de transferencia de ozono del gas de descarga al agua. ◆ Necesidad de grandes volúmenes de gas de transporte.

II.3.2.1.1.2. Procesos electrolíticos

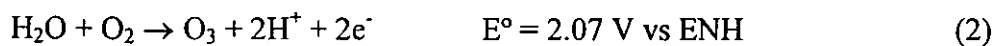
Para corregir las desventajas del proceso de descarga corona, se han estado investigando y desarrollando nuevos procesos electroquímicos. Ventajas en costos de capital, mayores concentraciones de ozono, y facilidades de operación muestran que, la generación electroquímica de ozono, tiene ventajas económicas para flujos de producción de ozono menores que 6.8 kg/día⁽⁴²⁾.

El Ozono se forma por la descomposición electrolítica del agua, que puede representarse por la siguiente reacción de media celda:

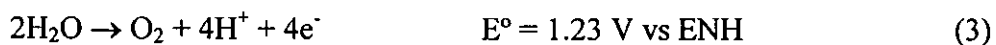


Electrodo Normal de Hidrógeno, (ENH)

La oxidación del oxígeno también puede producir ozono:



A potenciales bajos, la reacción preferencial es la evolución del oxígeno más que la evolución del ozono.



Para obtener ozono a concentraciones razonables y para que la reacción proceda a eficiencias de corriente significativas, debe inhibirse la evolución del oxígeno. Estas condiciones pueden lograrse utilizando: i) Anodos de alto sobrepotencial de oxígeno que, sean estables en los ambientes ácidos, originados por la descomposición electrolítica del agua. ii) Electrolitos cuyos aniones o cationes no promuevan una oxidación o reducción competitiva. En la mayoría de las investigaciones de laboratorio, se han utilizado Pt y PbO₂ como materiales de electrodo y H₂SO₄, HClO₄, ó H₃PO₄ como electrolitos⁽³⁶⁾.

Figura II.4 Esquema de la celda usada en la síntesis de Ozono utilizando la ruta HBF_4 / Carbono Vítreo ⁽⁴³⁾.

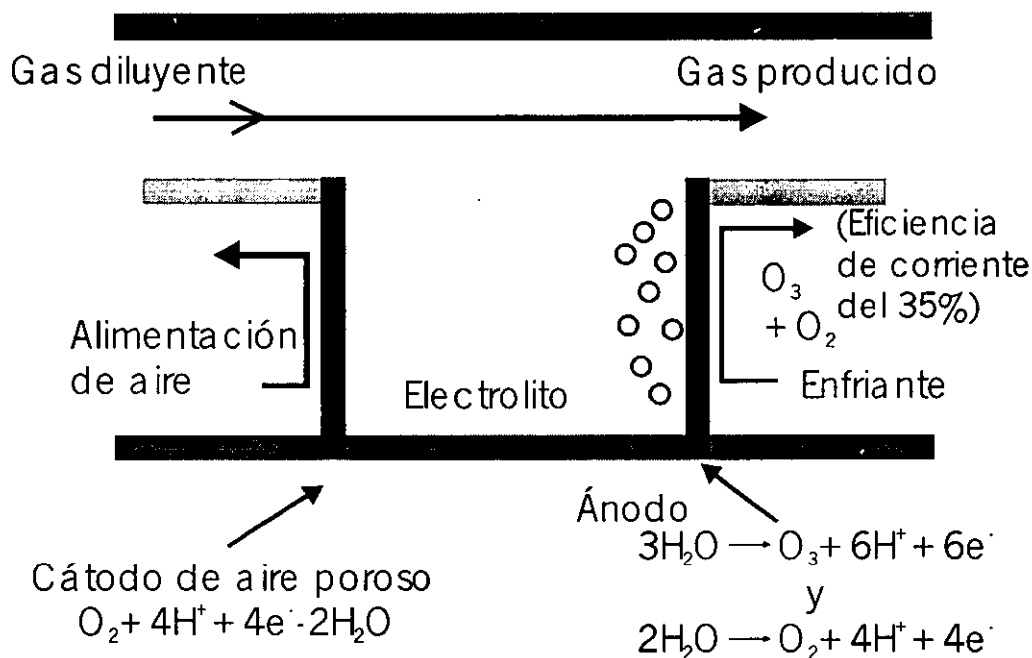


Tabla 2.7. Características de la celda para producir ozono que se muestra en la fig. II.4

Material del Anodo	Carbono vítreo
Electrolito	Ácido tetrafluobórico (HBF_4) al 48 % en peso
Temperatura	$10^\circ \text{C}^{(10)}$
Potenciales de celda	3.2 - 3.4 V vs el ENH.
Conc. Del Ozono producido	del 35 % en volumen
OBSERVACIONES	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Los electrodos permanecen sin ataque a densidades de corriente de $400\text{mA}/\text{cm}^2$. ◆ El ozono generado fue diluido inmediatamente con aire para bajar la concentración de ozono hasta 15% en peso que está por debajo de los límites de explosión.

Tabla 2.8. Características de los Ozonizadores Comercializados por OxiTech R.U

Anodo. Material:	Carbono vítreo
Forma	Tubular de 20 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro
Cátodo.	De aire
Semireacción	Reducción de oxígeno
Ventajas	
Eficiencias de corriente relativamente altas (35%)	
Voltajes de celda menores	
Eliminación de la manipulación de hidrógeno por usar el cátodo de aire.	
Desventaja	
El proceso de tratamiento, estará limitado por la velocidad de transferencia de masa del ozono, de la fase gaseosa (donde es formado) a la fase líquida (donde se necesita para la reacción con los compuestos orgánicos).	

Tabla 2.9. Proceso MEMBREL, para la generación electrofítica de ozono. Comercializado por la Cía. Asea Brown Boveri de Suiza.

Descripción	Una celda con tres compartimentos, anódico, catódico y central, separados por una membrana; el ozono se genera en agua pura.
C. Catódico	Acero inoxidable
Semirreacción	Evolución de hidrógeno
Compartimento central	Separado tanto del ánodo como del cátodo por una membrana Nafion [®] (Du Pont) que también actúa como electrolito.
Voltaje de la Celda, Ec	3-5 V
Densidad de corriente, i	0.5 – 2 A/cm ²
Ventajas	
<ul style="list-style-type: none"> ◆ El ozono producido está libre de electrolitos, por lo cual este sistema es más deseable para uso del ozono en tratamiento de aguas residuales. ◆ Se pueden alcanzar altas concentraciones de ozono disuelto, presurizando el sistema^[16], lo cual eliminará la necesidad de (spargers) de contacto gas-líquido de baja eficiencia. 	
Desventajas	
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Se opera a bajas eficiencias de corriente (< 15%). ◆ El proceso es altamente dependiente del tipo de dióxido de plomo utilizado (formas alfa ó beta), de su morfología, del método de preparación, del substrato usado y del cambio de morfología del electrodo con el tiempo. 	

Fig. II.5. Esquema de la celda para la síntesis de ozono que utiliza la ruta Dióxido de plomo/Electrolito sólido polimérico. ⁽⁴⁴⁾

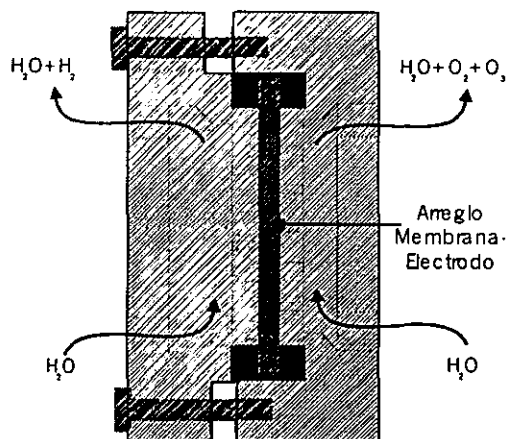


Tabla 2.10 Características de la celda para producir ozono que se muestra en la fig. II.5

Anodo. Material	Dióxido de plomo
Características	Tridimensional, inerte y poroso
Electrolito	Polimérico sólido
Temperatura	Ambiente
Densidad de corriente	1 A/cm ²
Conc. del Ozono producido	20 mg/L
Eficiencias de corriente	Bajas (14%).

Tabla 2.11 Síntesis de Ozono reportada por Tatapudi y Fenton ⁽⁴⁵⁾

Características	Reactor de flujo electroquímico, con una membrana de intercambio protónico (MIP). Se estudió la síntesis apareada de ozono y peróxido de hidrógeno.
Anodo	Dióxido de plomo en polvo mezclado con Teflon [®] depositado sobre una membrana Nafion [®] 117.
Semireacción catódica	Evolución de Hidrógeno
Eficiencias de corriente	2.5 % a $E_c = 3.0$ V 5.5 % a $E_c = 4.0$ V

II.3.2.1.2. Peróxido de hidrógeno - H₂O₂.

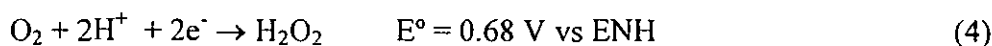
TABLA 2.12 PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H₂O₂)

1) Características químicas	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Líquido ligeramente ácido, limpio e incoloro ➤ Miscible en agua en todas proporciones ➤ No genera compuestos químicos tóxicos
2) Aplicaciones	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Blanqueado de pulpa y papel ➤ Tratamiento de aguas residuales industriales y municipales ➤ Agente desinfectante
3) Síntesis comercial	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Auto-oxidación de antraquinona ➤ Procesos electroquímicos (Para capacidades de producción menores a 3 toneladas /día, tienen ventaja de costos)
<p>El uso del peróxido de hidrógeno, en conjunción con luz ultravioleta ú ozono genera radicales hidroxilo (OH[•]) que son mucho más poderosos al reaccionar con los compuestos orgánicos que el ozono ó el peróxido solos⁽⁴⁶⁾</p>	

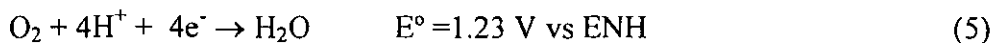
El uso del peróxido de hidrógeno, pertenece a los procesos conocidos como Procesos de oxidación avanzada (AOP) los cuales, reciben una considerable atención en el área de tratamiento de aguas residuales^(41,46,47). Está reemplazando rápidamente al cloro, y al hipoclorito debido a la propensión de estos a formar compuestos químicos tóxicos tales como dioxinas y otros hidrocarburos clorados^(46,48).

II.3.2.1.2.1 Síntesis electroquímica

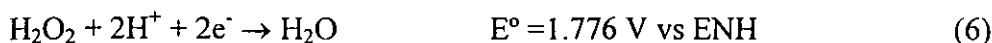
El peróxido de hidrógeno puede producirse electroquímicamente por la reducción del oxígeno en el cátodo. La reacción de media celda es la siguiente:



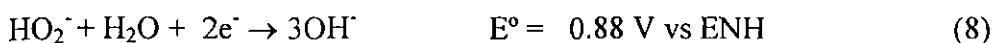
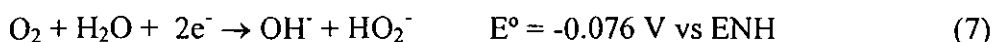
Sin embargo, si el oxígeno se reduce por un proceso de cuatro electrones, se forma agua como producto final:



El peróxido de hidrógeno puede posteriormente reducirse a agua:



En medio alcalino, la reacción estequiométrica está dada por:



El ion perhidroxilo, HO₂⁻, se forma por la disociación del peróxido con base a:



El caso inverso de la reacción (7) y la reacción (8) puede resultar en una pérdida de producto o una disminución en la eficiencia de corriente. Las soluciones de peróxido de hidrógeno pueden descomponerse catalíticamente por trazas de iones metálicos:



La reacción (10) puede ocurrir homogéneamente (en el seno de la solución) ó heterogéneamente (en la superficie del electrodo). Aunque la reacción (8) está más favorecida termodinámicamente que la reacción (7), cinéticamente es suficientemente lenta para que las pérdidas catódicas puedan ser significativas. La reducción de oxígeno depende del medio electrolítico, su composición y el electrodo utilizado. Se han realizado estudios cinéticos y mecanísticos de la electroreducción del oxígeno tanto en medios ácidos como alcalinos^(36,47,49), usando diferentes metales y varios tipos de electrodos de carbono. Ver Figura II.6.

Figura II.6. Esquema de la celda de lecho de goteo de dos compartimentos utilizada para la síntesis de peróxido de hidrógeno.

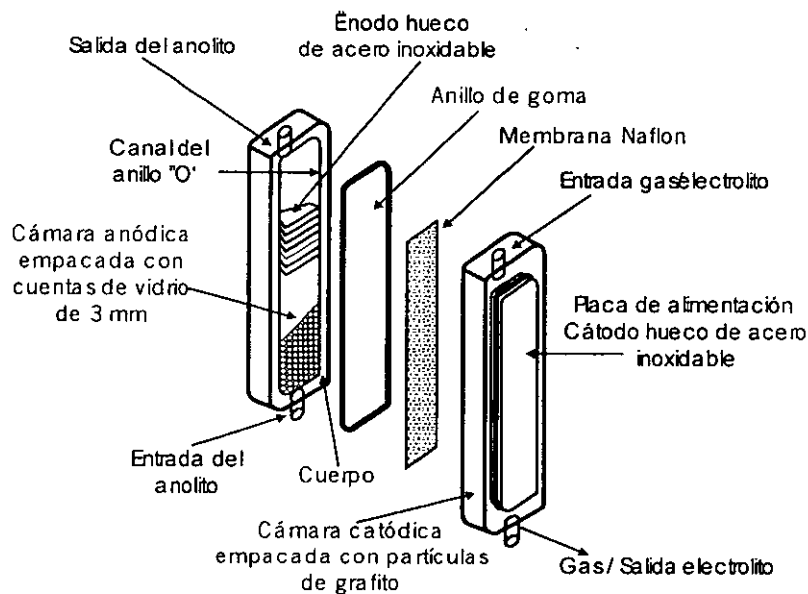


Tabla 2.13 Celda de lecho de goteo (investigada por Davison et. al. ⁽⁵⁰⁾)		
Se estudiaron dos materiales catódicos: 1) Astillas de grafito 2) Carbono Vítreo Reticulado, (CVR) a las mismas condiciones. El rendimiento de los cátodos de CVR fue mejor.		
Electrolito	Sosa, NaOH 2M	
Eficiencia de corriente	100% a potenciales más positivos que -0.7 V; a potenciales más negativos, la eficiencia de corriente disminuye drásticamente	
Cátodo	1) Astillas de grafito	2) Carbono Vítreo Reticulado, (CVR)
$E_c = -0.7$ V	Comportamiento similar, eficiencia del 100%	
$E_c < -0.7$ V	Eficiencias de corriente muy pobres.	Mayor eficiencia de corriente Se generan mayores concentraciones de peróxido.
Q Electrolito = 7ml/min $i = 800$ A/m ²	Peróxido de Hidrógeno 0.64 % en peso	Peróxido de Hidrógeno 2.32 % en peso

Tabla 2.14. Modificación de la Celda de Lecho de goteo. Desarrollada por Chemical Dow.	
Descripción	La celda contiene dos cámaras separadas por una membrana permeable a líquidos. El electrolito cáustico se filtra al cátodo de lecho empacado procedente del de la cámara anódica a través de la membrana, humedeciendo las arcillas pero conservando el lecho esencialmente seco.
Cátodo.	Astillas de grafito recubiertas con una matriz de Teflon [®] /negro de carbono. Con burbujeo de Oxígeno
Observaciones	
Se generó 2% de peróxido de hidrógeno en NaOH 1 M en una operación de un simple paso a 2 V con 67% de eficiencia de corriente.	

Figura II.7 Representación esquemática de las operaciones involucradas en la producción ácida de H₂O₂.

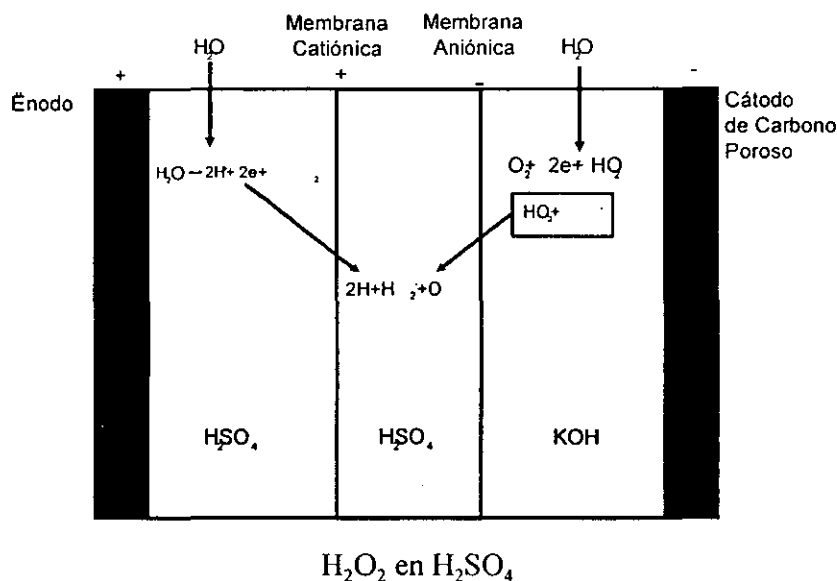


Tabla 2.15 Proceso para la generación simultánea de peróxido de hidrógeno alcalino y clorato de sodio.

Descripción	Se utilizó un reactor electroquímico de celda simple a escala banco. El peróxido fue obtenido por la electroreducción de oxígeno, mientras que el clorato fue obtenido por la reacción del hipoclorito y el ácido hipocloroso generados anódicamente. Reportada por Kalu y Oloman ⁽⁵¹⁾
C. Catódico	Lecho fijo de fieltro de grafito $3 \text{ O}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{HO}_2^- + 3\text{H}^+$
C. Anódico	Anodo dimensionalmente estable (ADE). $\text{Cl}^- + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 3 \text{ H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$
Separación	Membrana Rairpore [®] 1035, cubierta con un diafragma de asbesto sobre el sitio anódico.
Eficiencia de corriente	La eficiencia de corriente del peróxido varía desde 20-86% (0.069-0.80 M), mientras que la del clorato de sodio varió desde 51-81%.

Recientemente, se estudió ⁽⁵²⁾ la oxidación del fenol por peróxido de hidrógeno generado electroquímicamente. El peróxido fue generado en el cátodo usando grafito "F" ultrapuro. Durante un experimento preliminar, 140 ppm de peróxido se generaron a pH = 3 en 24 horas. La concentración del fenol disminuyó de una concentración inicial de 50 ppm hasta 25 ppm en 24

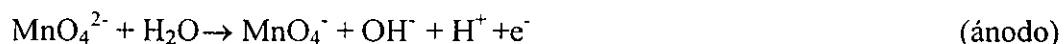
horas.

Tatapudi y Fenton⁽⁴⁵⁾ investigaron la producción continua de peróxido de hidrógeno, por reducción de oxígeno en una membrana de intercambio protónico (MIP), un reactor de flujo electroquímico, usando oro disponible comercialmente, carbón activado y polvo de grafito. Este estudio fue realizado como parte de un esquema general, para estudiar la síntesis simultánea de ozono y peróxido en el mismo reactor (MIP). Utilizando el polvo de grafito a una carga de 10 mg/cm² con enlace de 20% Teflon^R con eficiencia de corriente del 10% a 2.5 V.

II.3.2.1.3. Permanganato de potasio - KMnO₄.

El permanganato de potasio ha sido usado ampliamente para la eliminación de sabor y olor en aguas para consumo humano. Su utilidad en la eliminación de precursores del trihalometano (THM) también es conocida⁽³⁹⁾ Sin embargo, existe muy poca información para su uso en el tratamiento de compuestos orgánicos tóxicos y refractarios. Hay alguna evidencia de que puede ser usado para tratar una variedad de compuestos fenólicos, y puede lograr una disminución en la toxicidad, resultando en una mejora en la biodegradabilidad. También ha mostrado eficiencias del 80-90% para oxidar compuestos heptaclorados⁽³⁹⁾. La producción mundial del permanganato de potasio es aproximadamente 40,000 tons/año.

El permanganato de potasio se produce electrolíticamente por la oxidación anódica del manganato de potasio:



El proceso es llevado a cabo usando un electrolito con hidróxido de potasio y manganato de potasio. El ánodo está hecho, o bien de níquel ó monel y el cátodo está hecho de hierro ó de acero. La oxidación ocurre a 60°C a una densidad de corriente de 5-15 mA cm⁻². Las eficiencias de corriente están generalmente entre 60-90%. Una revisión más detallada sobre la síntesis de permanganato de potasio se puede encontrar en la referencia⁽⁴³⁾.

II.3.2.1.4. Cloro e hipoclorito - Cl₂, OCl⁻.

El uso de cloro e hipoclorito está muy establecido en la esterilización del agua potable y de albercas, el tratamiento de lodos y para el blanqueo de pulpa y papel. La producción mundial del cloro fue estimada en 40.4 millones de toneladas cortas en 1989^[21]. La industria de pulpa y papel contribuye con un 14 % del mercado de cloro en los Estados Unidos, mientras que la

desinfección de agua para beber representa el 5%. Se espera que ambos números disminuyan en un futuro, puesto que estas industrias están cambiando al uso de oxidantes menos tóxicos (ozono, peróxido de hidrógeno y dióxido de cloro) para usos de blanqueado y desinfección. El uso del cloro en la oxidación de compuestos orgánicos refractarios tóxicos, está también extremadamente limitado por su habilidad para formar organismos clorados.

La síntesis electroquímica del cloro, ocurre a través de la electrólisis de cloruro de sodio acuoso. El material del cátodo generalmente es acero inoxidable, una aleación de níquel, o titanio. Algunos de los materiales que han sido usados como ánodo son: grafito, dióxido de plomo, titanio platinado, y ánodos dimensionalmente estables. Las celdas son operadas dentro de una densidad de corriente de 0.1 - 0.5 Acm⁻². La mayoría de las celdas usadas para producir hipoclorito usan la geometría tipo placas paralelas⁽⁴³⁾.

II.3.2.1.5. Dióxido de cloro -ClO₂.

El dióxido de cloro, al igual que el cloro y el hipoclorito, ha encontrado un uso amplio como desinfectante en tratamiento/purificación de agua y como un agente blanqueador en la industria de pulpa y papel. Contrario al cloro y al hipoclorito, no se sabe que forme especies orgánicas cloradas residuales cuando se usa como oxidante químico en el tratamiento de aguas residuales orgánicas⁽⁴⁶⁾ y se ha demostrado que reacciona con hidrocarburos poliaromáticos, alquenos y compuestos fenólicos⁽⁵²⁾. El dióxido de cloro debe generarse en el lugar donde va a ser usado, debido a su carácter explosivo. La producción a gran escala usa la tecnología de reducción de cloratos que ocurre en medio ácido. La generación a pequeña escala (que es la necesaria para tratamiento de aguas residuales) usa actualmente una reacción química entre una sal de clorito (clorito de sodio) con un ácido y/o agente oxidante (ácido clorhídrico y cloro), preferiblemente en combinación.

Un número considerable de métodos, para producir electroquímicamente dióxido de cloro, usando membranas permo selectivas se encuentran en las patentes. Harke et. al. Produjo dióxido de cloro en una celda electrolítica de tres dimensiones⁽⁵³⁾ Sweeney et. al., usó una celda similar de tres compartimentos, pero incluye un electrodo bipolar en el compartimento intermedio, entre las membranas de intercambio aniónica y catiónica, aparte del cátodo y el ánodo en sus compartimentos respectivos⁽⁵⁴⁾ Lipztajn et. al., produjo dióxido de cloro en el compartimento catódico de una celda electrolítica, usando un cátodo tridimensional de alta superficie. La sección catódica se separó de la sección anódica por una membrana de intercambio catódico. Los iones

hidrógeno generados en el ánodo migraron al cátodo, en donde reaccionaron con el clorato de sodio y con los iones cloruro para formar dióxido de cloro. Más recientemente, Kanczur et. al⁽⁵⁶⁾, patentó un proceso para producir electrolíticamente una solución acuosa de dióxido de cloro en una celda con compartimento anódico y catódico, y al menos un compartimento con una resina de intercambio catódico, entre los compartimentos anódico y catódico.

II.4 Procesos comerciales para tratamiento de aguas y reciclado de químicos.

Generación de oxidantes in situ. Como ya se ha mencionado, existen en la actualidad diseños comerciales para la generación electroquímica de ozono y peróxido de hidrógeno que son oxidantes poderosos. En la tabla 2.16⁽⁴⁷⁾ se enlistan algunas compañías que ofrecen sistemas electroquímicos para aplicaciones ambientales.

Tabla 2.16 Compañías que ofrecen Sistemas Electroquímicos ambientales		
Compañía /País	Sistema	Aplicaciones
AEK/ Reino Unido	Proceso basado en la Plata (II)	Destrucción de compuestos orgánicos tóxicos
Andco/ Estados Unidos	Basado en ánodos de Hierro solubles.	Eliminación de Fluoruros, arsénico, metales pesados, oxidación de compuestos orgánicos diversos.
Brinecell /Estados Unidos	Varios sistemas para la generación electrolítica de oxidantes.	Diversas
Chemetics/ Canada	Electrolizadores para la generación de ClO ₂ e hipoclorito.	Diversas
Delphi /Estados Unidos	Fe (III) oxidación intermedia	Oxidación indirecta de compuestos orgánicos
Dow Chemical Co. /Estados Unidos	Sistemas para la generación de H ₂ O ₂ .	Diversas
Ozonía / Suiza	Sistema MEMBREL para la producción de O ₃	Diversas

II.5 Recapitulación.

En diversas referencias, se hace mención al potencial que ofrecen los sistemas electroquímicos de electrooxidación para el tratamiento de efluentes industriales. Como se esquematiza en la tabla II.6, existen en el mundo Compañías que ofrecen estas tecnologías, sin embargo como se deduce de la bibliografía⁽¹⁶⁾, estos sistemas son recomendables para flujos pequeños. En la actualidad están teniendo un auge mayor los sistemas de generación electroquímica de oxidantes, por las ventajas que ya se enumeraron en la tabla 2.5 Los sistemas de electrooxidación directa, por otro lado han sido ampliamente reportados, y se han estudiado los mecanismos de degradación de contaminantes modelo así como el comportamiento de los ánodos de alto sobrepotencial de oxígeno que se requieren, pero no existe mucha información sobre procesos comerciales integrados; existen más bien ofertas en cuanto a celdas y a electrodos. En este caso particular se requiere de elaborar diseños sobre medida, de acuerdo a las necesidades de tratamiento para un efluente particular.

Los sistemas de recuperación de metales, a los que no se hizo mención en este capítulo, por no ser materia de este tema, ya son usados y comercializados ampliamente y si el lector está interesado puede obtener mayor información al respecto en las referencias^(57,58).

CAPÍTULO 3

“PRINCIPIOS DE DISEÑO DE LAS CELDAS ELECTROQUÍMICAS”

**III) PRINCIPIOS DE DISEÑO DE LAS CELDAS
ELECTROQUÍMICAS**

III.1 Introducción	76
III.2 Aspectos involucrados en el diseño de celdas electroquímicas.....	77
III.2.1 Electrólisis a potencial controlado o a corriente controlada.....	77
III.2.2 Operación de la electrólisis por lotes o continua.....	77
III.2.3 Esquemas de distribución hidráulica y eléctrica.....	78
III.2.4 Métodos de eliminación de calor.....	79
III.2.5 Distribución de la corriente.....	79
III.2.6 Uso de potencia en las celdas electroquímicas.....	80
III.2.7. Transferencia de masa en las celdas electroquímicas.....	82
III.3 Celda electroquímica.....	83
III.3.1 Diferentes diseños de celdas electroquímicas.....	86
III.3.1.1 Celdas de placas paralelas.....	87
III.3.1.2. Celdas con electrodos bidimensionales.....	87
III.3.1.3. Diseños de celdas especiales.....	87
III.3.1.4. Celdas con electrodos tridimensionales.....	87
III.3.2 Comparación entre los diferentes diseños.....	89
III.4 Economía de los procesos electroorgánicos.....	89
III.4.1 Costos de la celda.....	90
III.4.1.1 Costos de las celdas de placa y marco.....	90
III.4.2 Costos de los rectificadores/transformadores.....	91
III.4.3 Costos de los sistemas de electrólisis.....	91
III.4.4 Densidad de corriente óptima.....	92
III.4.5 Técnicas analíticas de estimación de costos.....	92
III.4.6 Costos totales del proceso.....	93
III.4.7 Efecto de la capacidad de la planta.....	94
III.5 Comentarios finales.....	97

III.1 Introducción

En este Capítulo, se intenta proporcionar un marco de referencia general, que sirva para entender el diseño de las celdas electroquímicas. Se brindan además criterios para evaluar los costos de los sistemas electroquímicos.

En la Tabla 2.1 se definen varios conceptos y relaciones electroquímicas importantes. Por ejemplo, la definición para reacciones electroquímicas es: "Reacciones químicas que involucran transferencia de electrones". Entonces, cuando hablemos de diseñar un sistema de reacción electroquímico; es necesario considerar todos los aspectos de diseño de un sistema de reacción químico y adicionalmente, todas las variables que se presenten por y para la transferencia de electrones. Habrá que considerar, efectos como: migración y difusión de las especies cargadas; dinámica de los fluidos, termodinámica y cinética de la reacción sobre la superficie del electrodo y una variable distintiva; el potencial eléctrico, la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución, que regula las reacciones electroquímicas que puedan ocurrir y que además, constituye la fuerza motriz más importante para la transferencia de masa^(59,60,61).

Las características únicas de las celdas electroquímicas, son la distribución y control de corriente, así como los métodos para maximizar la eficiencia de corriente y el voltaje. Que por un lado imprimen mayor dificultad al diseño de reactores electroquímicos, con respecto a los químicos; pero por el otro, se traducen en un mayor control para las reacciones electroquímicas. Por ejemplo, si se controla el potencial de electrodo, se puede inducir que la reacción que se lleve a cabo, sea la que nosotros deseamos que ocurra y si se controla la densidad de corriente del proceso, podemos manipular que esta ocurra a una velocidad de reacción determinada.

Los principios generales de diseño de las celdas electrolíticas, la ingeniería y la evaluación de costos que aparecen publicados en la literatura, están enfocadas al proceso de cloro-álcali o a los procesos de electrosíntesis orgánica. La electrooxidación es un proceso electrolítico y además un proceso electroorgánico, dado que involucra reacciones entre moléculas orgánicas; de conversión hasta moléculas más sencillas; o de degradación hasta CO₂. Por lo tanto, es válido utilizar la información y las consideraciones de diseño de los procesos de electrosíntesis orgánica, lo que se hará a continuación.

III.2 Aspectos involucrados en el diseño de celdas electroquímicas.

III.2.1 Electrólisis a potencial controlado o a corriente controlada

La velocidad de la reacción electroquímica se establece por la corriente de la celda, de acuerdo con la ley de Faraday. Si uno intenta, llevar a cabo la reacción a velocidades que excedan la densidad de corriente límite, i_{Lim} , para el producto deseado; puede ocurrir: la electrólisis indeseada del producto, solvente o electrolito que, ocasionará pérdidas en la eficiencia de la corriente y/o en la selectividad del producto.

La corriente límite en una electrólisis a potencial controlado varía con el tiempo y depende de un número de factores tales como: a) concentración del reactivo, b) material del electrodo, c) forma del electrodo, d) hidrodinámica del electrolito, e) naturaleza del electrolito, f) temperatura de operación.

La velocidad de electrólisis estará controlada por efectos de transferencia de masa.

Una vez que las condiciones óptimas: eficiencia de corriente y selectividad del producto han sido establecidas; se preferirá el control de la corriente puesto que posibilita la manipulación de la velocidad de producción^(62,63).

III.2.2 Operación de la electrólisis por lotes o continua

Mientras que los estudios de laboratorio para electrosíntesis, se realizan utilizando operación de celda por lotes; los procesos comerciales son adaptados para la operación continua.

Una de las ventajas del sistema de electrólisis por lotes, es la habilidad para seguir las velocidades de las reacciones competitivas como una función del cambio de la composición del electrolito. En la operación por lotes es posible observar el cambio en la selectividad del producto con el tiempo^(62,64).

A gran escala, sin embargo, se prefiere la operación continua, puesto que provee un mejor control de la temperatura y composición del electrolito, lo que se traduce en una mayor selectividad del producto y mejor eficiencia de corriente.

III.2.3 Esquemas de distribución hidráulica y eléctrica

Todas las celdas electroquímicas requieren de abastecimiento de electricidad y de electrolito.

Los sistemas de distribución hidráulica (abastecimiento del electrolito) pueden ser en arreglos de dos tipos: a) en serie; b) en paralelo. El abastecimiento del electrolito a los compartimentos del electrodo, comúnmente se hace por alguna de las siguientes formas^(62,64,66):

- ◆ Distribución del electrolito con una línea de distribución principal, en el interior de las celdas, como en un filtro prensa.
- ◆ Por líneas individuales o mangueras que, distribuyen la alimentación a los canales de cada celda
- ◆ Tanque común del electrolito con circulación forzada o natural.

A su vez, los sistemas de conexión eléctrica, pueden ser de dos tipos a) monopolares, b) bipolares.

- a) Conexión monopolar, una placa actúa como ánodo otra como cátodo.
- b) Conexión bipolar, cada electrodo opera como un ánodo en un lado y como cátodo por el otro.

En la tabla 3.1 se establece una comparación entre los dos tipos de conexión eléctrica.

Tabla 3.1 Comparación entre las conexiones monopolares con respecto a las bipolares.
<u>Ventajas</u>
No hay pérdidas de corriente por desviaciones del electrolito.
Las celdas con mal funcionamiento pueden ser removidas del servicio por interrupción mecánica o apagado sin afectar a otras celdas.
Los bajos voltajes de las celdas disminuyen los riesgos del personal y de corto circuitos internos.
<u>Desventajas</u>
Menores voltajes de celda unitarios ocasionan altos costos rectificador /transformador.
Mayores costos eléctricos.
Mayores pérdidas IR en sistemas de distribución eléctrica.
Las variaciones en resistencia interna de celdas individuales ocasionan densidades de corriente no uniformes.

III.2.4 Métodos de eliminación de calor

Para mantener la temperatura deseada, la mayoría de los procesos electroquímicos requieren de la eliminación del calor generado. Esta puede llevarse a cabo de diversas maneras: 1. Circulación del electrolito a través de intercambiadores de calor externos. 2. Enfriamiento interno de la celda por serpentines, chaquetas o tubos 3. Enfriamiento evaporativo externo o interno.

El diseño de sistemas de enfriamiento para procesos electroquímicos se guía por la práctica de la Ingeniería Química, con la adición de dos aspectos únicos^(62,66):

- 1) Si se colocan intercambiadores de calor contruidos de metal y grafito, en la vecindad de las paredes de la celda, actúan como electrodos. En esta situación, se puede presentar corrosión excesiva del intercambiador de calor ó una electrólisis no óptima de los compuestos orgánicos, sobre la superficie de éste.
- 2) El uso de serpentines, láminas o paredes de la celda como superficies enfriantes, al mismo tiempo que como electrodos activos, requiere consideraciones combinadas de transferencia de calor, transferencia de masa y distribución de corriente.

III.2.5 Distribución de la corriente.

La densidad de corriente de una celda electroquímica, generalmente se describe en términos de un valor promedio, correspondiente a la corriente total alimentada al electrodo de trabajo dividida entre el área de superficie activa del electrodo;

$$i = I_{\text{promedio}} / A_{\text{activa}}$$

Si el ánodo y el cátodo no tienen las mismas áreas expuestas, la densidad de corriente promedio diferirá en los dos electrodos en relación inversa a sus áreas activas. La densidad de corriente alrededor de la superficie de un electrodo, puede variar significativamente de punto a punto debido a la geometría de la celda, a las caídas de potencial dentro de los electrodos y electrolito ó a los efectos de polarización. Grandes desviaciones de la densidad de corriente promedio, ocasionan efectos adversos sobre la selectividad de la reacción ó la eficiencia de la corriente (reacciones indeseadas con pérdidas tanto de materias primas como de productos o corriente).

El análisis de las distribuciones de corriente en las celdas electroquímicas, se ha realizado con diferentes niveles de sofisticación:

Distribución de corriente primaria. Considera sólo la geometría de la celda.

Distribución de corriente secundaria. Toma en cuenta la geometría de la celda, la conductividad del electrolito y los efectos de polarización-activación.

Distribución de corriente terciaria. Considera los tres factores anteriormente mencionados más la concentración de polarización.

III.2.6 Uso de potencia en las celdas electroquímicas

El costo de potencia eléctrica, es un componente importante en el costo total del proceso electroquímico^(60,62).

Los requerimientos de potencia para una celda electroquímica, están dados por el producto del voltaje total de la celda y la corriente de la celda, ajustado por la eficiencia Faradayca del proceso:

$$P = E_T n F / \phi M.$$

donde:

P= Potencia usada por la electrólisis, Kwh/Kg

E_T = Voltaje total de la celda, V

n = Intercambio de electrones por mol del producto

M= Peso molecular del producto

ϕ = Eficiencia de corriente

F = Constante de Faraday 26.8 Ah/geq

III.2.6.1 Voltaje total de la celda.

El voltaje de la celda de cualquier electrolizador en operación está compuesto de cuatro términos:

- 1) Diferencia de potencial de equilibrio de la reacción de la celda $E^{\circ c}$,
- 2) Sobrepotencial anódico η_a ,
- 3) Sobrepotencial catódico η_c , y
- 4) Caída de voltaje ohmico ΔE_{Ω}

$$E_{Tcelda} = E^{\circ c} + \eta_a - \eta_c + \Delta E_{\Omega}$$

III.2.6.1.1 Potencial de equilibrio

$$E^{\circ}c = \Delta G/zF = (E_a - E_c)_{eq} = [E^{\circ}a + RT/zF \ln(C_{ox}/C_{red})]_a - [E^{\circ}c + RT/zF \ln(C_{ox}/C_{red})]_c$$

III.2.6.1.2. Los Sobrepotenciales anódico y catódico, se componen de dos términos:

Polarización por concentración, η_{conc} , inducida por diferencias de concentración entre el electrolito en la superficie del electrodo y en el seno de la solución, debido a impedimentos de transferencia de masa y

Sobrepotencial adicional, η_{ct} , requerido para dirigir la transferencia de carga con la densidad de corriente deseada. Los sobrepotenciales de polarización por concentración, pueden calcularse por la ecuación de Nerst modificada:

$$\eta_{conc} = RT/zF \ln (C_{ox}/C_{red})^{x=0} / (C_{ox}/C_{red})^{x=\infty}$$

III.2.6.1.4 Caída ohmica de potencial

La caída ohmica de potencial se determina por la densidad de corriente, i , la distancia electrodo-electrodo, y la conductividad específica, κ , de la solución electrolítica.

$$\Delta E_{\Omega} = i d \kappa^{-1}$$

Conductividad específica κ , de electrolitos diluidos, es la suma de los productos de las conductividades equivalentes λ_i , las cargas n_i , y las concentraciones c_i , de los varios iones que constituyen la solución electrolítica.

$$\kappa = \sum_{i=1}^m c_i \lambda_i n_i$$

donde n_i es la carga del i ésimo ion.

III.2.6.2 Eficiencia de corriente.

Pocas reacciones electroquímicas ocurren a la eficiencia de corriente teórica, máxima; se puede considerar que las pérdidas de corriente se ocasionan por: 1) Formación de subproductos, 2) Electrólisis del solvente, 3) Reducción catódica de los productos del ánodo u oxidación anódica de los productos del cátodo, 4) Desviaciones de la corriente entre celdas intermedias, en arreglos bipolares de celdas múltiples.

III.2.7. Transferencia de masa en las celdas electroquímicas

En una celda en operación, la concentración del reactivo en la superficie del electrodo, es menor que en el seno de la solución electrolítica y esta diferencia de concentración, provee la fuerza motriz para la transferencia de materia entre la capa límite y el electrodo. Si la velocidad de transferencia es muy pequeña, existirá una deficiencia de especies reactivas en la superficie del electrodo lo que ocasionará incrementos de voltaje, reacciones laterales y disminución de las eficiencias de corriente^(62,65).

III.2.7.1 Mecanismos de la transferencia de masa.

El movimiento de las especies reactantes entre la solución y el electrodo, en ausencia de turbulencia del fluido, se origina por tres fuentes distintas:

Migración: Gradiente de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo.

Difusión: Gradiente de concentración

Convección: Gradiente de velocidad del fluido.

La velocidad de transporte puede aumentarse si se agita al fluido mediante bombeo ó agitadores. Entonces se habla de convección forzada. La convección, ya sea espontánea o forzada, es la contribución predominante en la transferencia de masa en celdas electroquímicas.

La velocidad de flujo es un factor importante debido a que: a) Gobierna el grado de conversión, incrementando el coeficiente de transferencia de masa; b) Afecta el pH de la solución cercana al electrodo de trabajo; c) Remueve aire u otros gases presentes; lo que afecta directamente a la conductividad de la solución y por lo tanto la distribución del potencial del electrodo; d) Puede proporcionar agitación al electrolito, en el caso de los sistemas dinámicos y f) Gobierna el consumo de energía involucrado, en el bombeo del electrolito.

III.3 Celda electroquímica

El corazón de todos los procesos electrolíticos es la celda. Existen en la actualidad una multitud de configuraciones de celda que han aparecido en los artículos científicos y en las patentes, sin embargo, no siempre es obvio porque se ha preferido un diseño sobre otras alternativas posibles⁽⁵⁹⁾.

El mejor diseño de celda es aquel que permite alcanzar los siguientes requerimientos de proceso al mínimo costo: a) productividad deseada; b) velocidades de transferencia de masa adecuadas para reactivos y productos; c) control de temperatura; d) caída de potencial y pérdidas de eficiencia de corriente mínimas; e) facilidad de mantenimiento; y f) seguridad de operación. Además, algunos electrolizadores pueden requerir:

Separación de cátodo y ánodo por un diafragma

Medios para eliminar el gas producido

Provisiones para la alimentación de gases.

A veces se requieren arreglos con varias celdas; el costo total de la celda se reduce conforme incrementa su capacidad de transporte de corriente. Las densidades de corriente altas, que favorecen un costo de inversión mínimo, incrementan también el voltaje de la celda y el costo de potencia por unidad de producto.

En la tabla 3.2 se puede apreciar una lista de verificación para el diseño de las celdas electroquímicas. Las tablas 3.3 a 3.6 nos dan una idea de los distintos factores y decisiones a considerar cuando se intente diseñar, o seleccionar un diseño preestablecido de una celda electroquímica.

		Celda	Diafragma	Anodo	Cátodo
Selección de materiales	Resistencia a la corrosión	Metálica o no metálica Corrosión uniforme o localizada, y su velocidad. Prevención de la corrosión	Metálico o no metálico Resistencia a la corrosión del anolito y del catolito.	Anodo soluble: velocidad de disolución. Disolución uniforme. Ánodo durable: degradación, tiempo de vida útil.	Resistencia a la corrosión a tiempo de paro. Posibilidad de uso del cuerpo de la celda como cátodo.
	Resistencia mecánica y maquinado	Resistencia mecánica, efecto de la temperatura sobre la maquinación, trabajo en frío y soldaduras.	Elongación y encogimiento. Deformación bajo condiciones de servicio Pruebas	Resistencia mecánica, etapas inicial y final de servicio Facilidad de maquinado Pruebas de conducción eléctrica; resistencia en situaciones de emergencia como corto circuitos	
	Otras propiedades	Aislamiento eléctrico Conductividad eléctrica Conductividad térmica	Porosidad y tamaño del poro Permeabilidad Tortuosidad	Actividad para la reacción de electrodo propuesta Comportamiento en una polarización Conductividad eléctrica	
	Materiales estandarizados	Uso de materiales estandarizados para ahorrar costos iniciales.	Tamaño de los constituyentes. Composición de los materiales	Pretratamiento y pulido Tratamiento de superficies	
Diseño mecánico y geométrico	Arreglo	Número de celdas y amperaje. Tamaño del cuarto de la celda Cimentación de la celda	Planta adentro o afuera Conexiones en serie y/o en paralelo. Manejo de reactivos y productos.	Relación entre volumen y área de electrodo Procedimiento de abastecimiento de energía Tipo de sistema de control	
	Geometría y configuración	Horizontal o vertical. Monopolar o bipolar. Tamaño y forma. Abierta o cubierta. Continua o por lotes	Lámina tejida o microporosa. Capa depositada en el vacío Cerámica, metálica, orgánica Membrana de intercambio iónico	Tamaño y forma. Método de prueba y error Distribución de corriente Espacio entre ánodo - cátodo ó electrodo - diafragma Flujo de salmuera y efecto burbuja	
	Operación y mantenimiento	Procedimiento de arranque y apagado Control de condiciones de operación (manual o automático) Avisos de alarma y prevención. (flujo, calor, electricidad, fallas mecánicas, alumbrado, terremotos, etc.)		Repuestos Mantenimiento Limpieza y lavado Iluminación y ventilación	
Balances de materia y de energía	Balance y flujo de materiales	Alimentación y salidas de producto Recuperación de materias primas. Pérdidas Balances de agua	Transferencia de masa de especies moleculares e iónicas.	Eficiencia de corriente y factores de pérdida de corriente Reacción principal vs reacciones colaterales Concentración de la salmuera, pH, sal, etc. Efecto de las impurezas	
	Balance y flujo de energía	Calentamiento y enfriamiento Recuperación de calor Caídas de voltaje Ohmicas	Caídas de voltaje ohmicas y cambio debido a taponamientos	Potencial reversible y potencial estático Sobrepotencial y densidad de corriente Efecto burbuja.	

Tabla 3.2 Lista de verificación del diseño de las celdas electroquímicas⁽²⁶⁾.

Tabla 3.3 Factores que afectan el
diseño de las celdas electroquímicas

a) Generales	Simplicidad. Operabilidad. Confiabilidad. Versatilidad. Integración. Rendimiento. Costos de funcionamiento.
b) Movimiento del electrolito	Estático. Con evolución de gases. Con flujo de canal. Con agitación. Con rotación. Con vibración
c) Separación de los productos (Algunos ejemplos)	<u>Gases</u> : Reducción de presión, burbujeo de gas inerte <u>Líquidos</u> : Flotación, sedimentación, emulsificación <u>Sólidos</u> : Flotación, sedimentación, amalgamación
d) Opciones de diseño	Algunas alternativas a seleccionar cuando se decide el tipo de celda, se resumen en las tablas 3.4 y 3.5
e) Tipo y forma de electrodos	Placas. Metal expandido. Malla. Persiana. Cilindro. Disco. Porosos (Reticulado, espuma, paño). Lechos de partículas. Lechos fluidizados (Partículas inertes ó partículas activas). De difusión gaseosa. Electrodo de membrana, etc. (Ver tabla 3.6)

Tabla 3.4 Opciones de diseño

Alternativa	Elección A	Elección B
Modo de operación	Por lotes	Continua
No. de cátodos ó ánodos	Simple	Múltiple
Movimiento del electrodo	Estático	Rotatorio
Geometría del electrodo	Dos dimensiones	Tres dimensiones
Conexiones de electrodo	Monopolar	Bipolar
Distancia entre electrodos	Moderada	Capilar
Distribución del electrolito	Externa	Interna
División de celda	Sin dividir	Dividida
Cerradura de la celda	Celda abierta	Celda cerrada

III.3.1 Diferentes diseños de celdas electroquímicas

La celda electroquímica ideal, tiene un bajo costo por amperaje y una caída de voltaje baja.

Los fenómenos más importantes que pueden interferir con la operación de la celda al incrementar los sobrepotenciales y las caídas de voltaje ohmicas son:

- 1) Distribución desigual de la corriente.
- 2) Incremento de la resistividad específica del electrolito por la incorporación de burbujas de gas dispersas. Y
- 3) Distancia excesiva entre los electrodos; diafragma o membrana, con resistencia eléctrica grande.

Para una densidad de corriente baja, los incrementos en el voltaje de la celda se deben principalmente al incremento del sobrepotencial. Para una densidad de corriente alta, a una gran extensión de la resistencia externa, ΔE_{Ω} que determina el incremento posterior del voltaje de la celda con la densidad de corriente.

La importancia relativa de los costos de la celda vs la potencia usada, en conjunción con una variedad de requerimientos especiales de proceso, relacionados con los efectos de polarización y tipo de electrodo y diafragma, han dado origen a numerosos diseños de celda.

En la tabla 3.5, Se presenta una clasificación simplificada de diseños de celdas electroquímicas.

Tabla 3.5 Clasificación de Celdas electroquímicas.

<p>1. Celdas tipo filtro prensa o placa y marco</p>	<p>El concepto básico, involucra un ensamble de electrodos planos paralelos, separados por marcos aislantes y arreglados como en un filtro prensa.</p>
<p>2. Celdas tanque</p> <ul style="list-style-type: none"> * Celda de electrodos planos monopolares * Celda con arreglos bipolares * Celda de electrodos rotatorios * Celda de mercurio 	<p>Consisten en un ensamble de electrodos sumergido en un tanque de plástico o de goma. Representan un escalamiento directo de una celda de laboratorio. El tanque puede estar cubierto, si se emplea una circulación forzada del electrolito ó si se desea una acumulación de productos gaseosos. Puede estar recubierto con una chaqueta para eliminar el calor generado ó provisto con anillos enfriantes internos ó un condensador de reflujo. Es posible usar separadores de electrolitos como el bien conocido diafragma. Este concepto de diseño no se presta fácilmente a aplicaciones que requieran membranas de intercambio iónicas.</p>
<p>3. Celdas con electrodos especiales</p> <ul style="list-style-type: none"> * de lecho fijo * de lecho fluidizado * de lecho en circulación 	<p>Diseños que emplean electrodos en la forma de pequeñas partículas, más que, las hojas planas o cilíndricas convencionales. La ventaja primordial de estos diseños es proveer una relación alta entre la superficie del electrodo y el volumen de la celda. Las variaciones de las celdas con electrodos particulares son cercanamente paralelas a los diseños de reactores catalíticos heterogéneos y pueden dividirse en categorías similares: lecho fijo, lecho fluidizado o suspendido y lecho en circulación.</p>

Algunos de los criterios de comparación más útiles entre los diseños de celdas electroquímicas son los siguientes: a) densidad de corriente máxima, b) dimensiones prácticas máximas, c) pérdidas de corriente por unidad de volumen, d) características de transferencia de masa, e) facilidad para arreglos bipolares, f) adaptabilidad para operación en celda dividida.

Pletcher y Walsh⁽⁴³⁾, hicieron una clasificación de las celdas de acuerdo al tipo y forma de los electrodos. Tabla 3.6.

Tabla 3.6		
Clasificación de celdas de acuerdo a los electrodos.		
Geometría del electrodo	Dos dimensiones	Tres dimensiones
Movimiento de electrodo	Placas paralelas Placa en tanque Filtro prensa	Electrodos porosos malla estructurada reticulada pañó
Estático	Cilindro concéntrico Celda de Ebersson	Electrodos de lecho empacado Fibra Gránulos Esferas
	Discos amontonados Celda de distancia capilar Plato perforado torre de goteo	Torres de goteo especiales
	Celda de Chemelec (Lecho fluidizado inerte)	Celda Swiss-roll
Dinámico	Hojas ó alambres en movimiento: Placa recíproca Electrodo vibratorio Disco rotatorio (Ej. Pump cell)	Lechos activos fluidizados Lechos en movimiento Electrodo de lecho en movimiento Celda de lecho volcado
	Cilindro rotatorio (Ej. Eco- cell)	

III.3.2 Comparación entre los diferentes diseños

En un diseño óptimo de celda, se maximiza la eficiencia y se minimizan las pérdidas o los factores que puedan afectar el transporte de corriente o de materia. Se ha logrado disminuir la caída de voltaje ohmica, existe una alta velocidad de transferencia de masa y se cuenta con una gran superficie activa de los electrodos. Y es con base en estas características que, se establece una comparación entre diferentes diseños de celdas en la tabla 3.7 ⁽⁶²⁾.

Tabla 3.7 Conceptos modernos de diseño de celdas			
Celda	Caída de voltaje Ohmica	Velocidad de transferencia de masa	Area específica de electrodo
Celdas con promotores de turbulencia	Alta	Alta	Pequeña
Celda con electrodo de cilindro rotatorio	Alta	Alta	Pequeña
Celda de torre de goteo	Alta	Alta	Grande
Celda de espacio capilar	Baja	Baja	Pequeña
Celda Pump	Baja	Alta	Pequeña
Celda Swiss-roll	Baja	Alta	Grande
Celda Zero-gap	Baja	Baja	Pequeña
Celda de electrolito polimérico sólido	Baja	Baja	Pequeña

III.4 Economía de los procesos electroquímicos

Los factores principales para determinar el costo de un producto químico sintetizado a través de un proceso electroorgánico generalmente son: 1) Costo de las materias primas, 2) Selectividad del producto, 3) Uso de energía eléctrica y 4) Costos de capital del sistema total.

En una ruta electroquímica, el uso de energía eléctrica, es una función del cambio de electrones para la reacción de síntesis; el voltaje de la celda y la eficiencia de corriente del proceso. Usos típicos de potencia para síntesis de productos orgánicos varían de 3-6 kwh/kg y para tratamiento de aguas residuales con ánodos de alto sobrepotencial de oxígeno entre 30-50 kwh/kg DQO eliminada⁽⁶³⁾.

El costo de capital del sistema total incluye los costos de 1) celdas de electrólisis, 2) rectificadores, transformadores, engranaje de interruptores eléctricos y transporte eléctrico, 3) enfriadores para eliminación de calor (pueden estar integrados a las celdas), y equipo adicional como: 4) bombas de circulación, separadores de gases, filtros y decantados. Además de, todo el equipo de procesamiento que pueda ser requerido.

III.4.1 Costos de la celda

Cualquier intento para generalizar los costos de la celda, debe ser muy calificado. Sin embargo es útil desarrollar el costo para varios diseños de celda, como una lista de verificación para los componentes a considerar y para examinar las relaciones entre los costos totales del sistema y densidad de corriente óptima. Consideremos como ejemplo el tipo de celda de placa y marco.

III.4.1.1 Costos de celdas de placa y marco

Se emplean frecuentemente para electrólisis que requieran un diafragma. Los costos pueden variar ampliamente, dependiendo del tamaño, el material y la complejidad de la unidad. Los componentes siguientes son comunes a todos los diseños de placas paralelas:

- ◆ cátodo
- ◆ ánodo
- ◆ diafragma
- ◆ separadores de electrodo-diafragma
- ◆ cuerpo de la celda
- ◆ conductores de flujo hidráulico
- ◆ conexiones eléctricas
- ◆ filtro prensa o barras-nudo y placas de respaldo

El costo de los electrodos representa menos del 10% de los costos totales de la celda, para un ejemplo que utiliza un cátodo de plomo y ánodo de aleación de plomo. El ánodo DSA en base RuO_2 , cuesta 10 veces más que el de aleación Pb/Ti . El análisis de costo, sirve para ilustrar la naturaleza e impacto del costo de la multitud de componentes requeridos, los componentes más significativos son las placas, junto con las mangueras

conectoras. La eliminación de las mangueras externas reduce el costo del banco en aprox. 15%.

III.4.2. Costos de los Rectificadores/Transformadores

Los rectificadores para sistemas de electrólisis, generalmente se compran como una unidad integrada que incluye un transformador eléctrico para reducir el voltaje de CA desde el nivel fuente hasta el voltaje de CD deseado y el control de velocidad de corriente o voltaje.

Los costos de los Rectificadores/Transformadores están fuertemente influenciados por la velocidad tanto de corriente, como de voltaje. Los costos de los rectificadores de diodo de silicio en el rango de 12-175 voltios han sido dadas por Keating/Sutlic⁽⁶⁸⁾.

III.4.3. Costos de los sistemas de electrólisis

Se incluyen, además de todos los costos de cada componente de la celda, los costos de cimientos, tuberías, instrumentos, abastecimiento eléctrico, tanques, bombas, intercambiadores de calor y otros equipos auxiliares que pueden requerirse para la circulación del electrolito y eliminación del calor. En la tabla 3.12 se muestra un análisis del costo total del sistema de electrólisis.

Categoría	Bases	Costo, USDLLS\$ 10 ³
Equipo de proceso	Tabla 3.11	2,025
Tuberías	Relación de la planta Electroorgánica real	1,545
Instrumentos		580
Equipo de monto y pruebas	15 % costo de equipo	305
Instrumentos de puesta y pruebas	45 % costo de instrumentos	260
Excavaciones y cimentaciones	Planta Electroorgánica real	235
Soportes y estructuras	Planta Electroorgánica real	150
Aislamiento	Planta Electroorgánica real	65
Pintura	Planta Electroorgánica real	165
Rectificadores	Requerimientos de Voltaje/amperaje	380

Instalación del rectificador	50% del costo del rectificador	190
Construcción del electrolizador	1150 m ²	700
Equipo Instalado		6,600
Indirectos de Ingeniería de diseño y construcción	45 % Costo directo	2,970
Capital total por m ² área de electrodo		\$ 28,500

III.4.4. Densidad de Corriente óptima.

A mayor densidad de corriente, el área de electrodo requerida es más pequeña, el uso de energía eléctrica aumenta y la inversión en rectificadores e intercambiadores de calor también. La selección de la densidad de corriente más económica, involucra un balance entre el costo de potencia por unidad de producto y el costo de capital para el sistema de electrólisis. La selección del costo óptimo dependerá de factores tales como: (1) Costo unitario de energía, (2) Tasa de retorno requerida ó la tasa de interés sobre capital, (3) Forma de la curva voltaje-densidad de corriente, y (4) Costos relativos de las categorías de equipo mayor.

La densidad de corriente óptima, puede definirse como el valor que minimiza el costo total del producto, incluyendo retorno específico de capital.

III.4.5. Técnicas analíticas de estimación de costos.

Han aparecido en la literatura ^(70,72, 73), varios procedimientos analíticos para determinar la densidad de corriente óptima. Los defectos de algunas de las aproximaciones propuestas no consisten en las matemáticas aplicadas, sino en una o más de las premisas fundamentales del proceso.

Algunos estudios hacen un balance del espaciamiento entre electrodos (y I^2R pérdidas de electricidad) contra la electricidad de bombeo, considerando sólo las caídas de presión alrededor del electrodo, e ignorando las contribuciones de la distribución del flujo, distribución hidráulica, las válvulas de control de flujo y los intercambiadores de calor. Otros emplean los datos publicados de costos de celdas sin considerar adecuadamente los costos de la instalación de accesorios.

Un defecto potencial de una solución puramente analítica para optimización de costos es que mientras se determina el mejor caso de diseño, la información importante sobre la magnitud de los costos de los componentes individuales es oscura. Para una aproximación analítica, se pueden utilizar las siguientes relaciones:

Costo de:	Proporcional a:
Celdas	Área activa de electrodo
Rectificadores	Kilowatt salida
Intercambiadores de calor	(Área de intercambio de calor) ^{0.6}
Bombas	(Flujo volumétrico) ^α , 0.5 < α < 1.0
Tanques	(Volumen) ^{0.5}

Los exponentes sobre el tamaño de los intercambiadores de calor y tanques, pueden diferir de los citados dependiendo del diseño, materiales de construcción y presión. Para requerimientos inusuales, las fuentes publicadas sobre costo de equipo pueden ser consultadas tales como el libro de Page⁽⁷³⁾ ó el artículo de Pikulik y Díaz⁽⁷⁴⁾. El exponente para costo de bombas aumenta desde 0.5 para bombas pequeñas (<10 L/s) hasta 1.0 para bombas grandes (<100 L/s). Asumir que el costo de los rectificadores por kwatt es constante, es satisfactorio para plantas relativamente grandes, pero puede ser inapropiada para plantas pequeñas.

El costo total de la unidad de electrólisis instalada se deriva del costo del equipo mayor, multiplicado por un factor de Lang⁽⁷⁵⁾. Como con los coeficientes de costo de equipo y exponentes, el factor de Lang es una función de los materiales de construcción y tipo de equipo; valores típicos para la relación del costo total de la planta (incluyendo costos de ingeniería e indirectos) son 3.5 a 6. Valores sugeridos para una planta electroorgánica son: celda (4); rectificadores (2.5) y otros equipos de proceso (5.0).

III.4.6. Costos totales del proceso

Si se desglosa el porcentaje de costos de cada etapa tenemos:

	% del Total
Preparación del electrolito	6
Sistema de electrólisis (incluyendo rectificadores)	44
Extracción/Destilación	42
Materias primas y almacenamiento del producto	8
	100

Se puede observar que el capital del sistema de electrólisis representa menos de la mitad del total. Ya que la inversión para la recuperación y refinamiento pueden ser sustanciales, la optimización económica de los parámetros de diseño debe considerar la planta en su conjunto. Algunos ejemplos de interacciones posibles entre las condiciones de electrólisis y costos de procesamiento son:

- ◆ Selectividad del producto y eficiencia de corriente, pueden alterarse con un incremento en el nivel de conversión.
- ◆ El rendimiento de la electrólisis depende frecuentemente de la calidad del electrolito. El tipo y extensión del tratamiento del electrolito debe compararse contra disminuciones del rendimiento de la celda.
- ◆ En general, el calor debe ser removido en el área de síntesis y consumido en la recuperación y refinamiento del producto.

III.4.7. Efecto de la capacidad de la planta.

El costo total de las plantas químicas, frecuentemente está relacionado con la capacidad de producción por una relación exponencial de la forma:

$$C1/C2 = (R1/R2)^b$$

En donde C es el costo total instalado y R es la capacidad de producción anual a diferentes niveles 1 y 2. El valor de b generalmente está en un rango de 0.4 a 0.9, con 0.6 – 0.7 siendo típico de muchas unidades convencionales. Sin embargo, para unidades electroorgánicas, el valor depende ampliamente de la contribución relativa de los costos de la celda, rectificador y costos de equipo auxiliar.

Equipo	Exponente
Celdas	1
Rectificadores	
Variación con corriente	0.6
Variación con voltaje	0.7
Intercambiadores de calor	0.6
Tanques	0.5
Bombas	
50 < flujo < 125 L/s	0.8
Flujo > 125 L/s	1.0

Debe tenerse mucho cuidado al aplicar estos exponentes a otros sistemas, para asegurar que sean apropiados, tanto para los materiales de construcción requeridos, como para el intervalo de tamaño.

Los exponentes para reducir y aumentar a escala por un factor de 10 son:

		Exponente de capital de electrólisis		
		Celdas de placa marco	Arreglo de celdas bipolares	
Disminución a escala	$10^4 \rightarrow 10^3$ métricas/año	Ton 0.76		0.67
Aumento a escala	$10^4 \rightarrow 10^5$ métricas/año	Ton 0.86		0.82

Estos cálculos refutan la creencia permanente que los costos de las plantas electroquímicas son directamente proporcionales a la capacidad (i.e., que ellas exhiben un exponente de capacidad de unidad). Dos conclusiones generales para este análisis son:

- ◆ El exponente para aumentar a escala será mayor que para disminuir, debido al incremento de la contribución relativa de los costos de la celda.
- ◆ El exponente para plantas que usan celdas de bajo costo, tales como arreglos de celdas sin dividir, pueden ser menores que para las que emplean diseños de celda más caros y complejos.

El otro factor a considerar, para predecir el costo completo de producción de la planta, es el capital requerido para la preparación de la alimentación, recuperación y

purificación del producto, y otros servicios auxiliares. Para ilustrar la influencia de estos, el ejemplo de arriba ha sido extendido para incluir otros requerimientos de proceso asumiendo que el capital de electrólisis representa 50% del total en una planta de 10,000 Ton métricas /año con celdas de placa y marco. Utilizando el factor 6/10 de energía sobre este capital auxiliar, el exponente de capacidad para la planta total es:

Efecto de la velocidad de producción sobre el capital de proceso

		Exponente del capital total de Proceso	
		Celdas de placa y marco	Arreglo de celdas
Disminución a escala	$10^4 \rightarrow 10^3$ Ton métricas/año	0.67	0.62
Aumento a escala	$10^4 \rightarrow 10^5$ Ton métricas/año	0.75	0.69

El impacto de disminución del exponente 1.0 de las celdas con el aumento de las otras inversiones de proceso es evidente, pero la aproximación tan cercana al exponente estándar de 0.6 para las plantas químicas es sorprendente.

Las inversiones de capital para un proceso electroorgánico hipotético han sido publicadas por Fitzjohn de duPont.⁽⁷⁶⁾

III.5 Comentarios finales

La inclusión de este capítulo dentro de la tesis es importante, debido a que brinda elementos de Ingeniería de diseño de las celdas electroquímicas.

El diseño riguroso de las celdas electroquímicas ha obedecido a la aplicación de éstas, para: síntesis de cloro-alkali; recubrimientos metálicos; síntesis electroquímica de productos orgánicos; celdas de combustión, recuperación de metales etc. los lineamientos de diseño son generales, y si para todas las aplicaciones mencionadas anteriormente se puede encontrar bibliografía detallada, que apareció mucho después de las aplicaciones industriales. Para el caso de la electrooxidación aplicada a la destrucción de compuestos orgánicos en aguas residuales industriales, la literatura publicada consiste, todavía en artículos científicos, información de tipo comercial y capítulos de libros dirigidos a especialistas en la materia.

Cuando un proceso electroquímico, en general sea atractivo para una operación determinada, deben tomarse en cuenta tanto los factores de ésta, como las características propias de los procesos electroquímicos. Un cuestionario de bases de diseño para celdas electroquímicas delimita la información que es necesario extraer del proceso. Partiendo de la información brindada en este capítulo se elaboró uno, que se presentará resuelto en el capítulo siguiente.

La información sobre tecnología electroquímica, no se divulga. Las empresas realizan sus diseños, las aplican y mantienen silencio respecto a los avances que logran. Con el transcurso del tiempo el hermetismo ha ido en avance, y si antes existía información en revistas científicas especializadas y en patentes, la política de las empresas se ha dirigido incluso a no patentar los nuevos avances tecnológicos para asegurarse supremacía.

Para la realización de este capítulo se realizó una revisión general de diseños básicos y comerciales de celdas electroquímicas más conocidos; esto sin embargo, no significa que muchos de ellos ya hayan sido superados y que incluso haya diseños más eficientes. La sección de costos se realizó con base en información sobre síntesis electroquímica de productos orgánicos que data de 1984, no se encontró información sobre este rubro publicada posteriormente.

En el capítulo posterior se realizará un ejercicio de aumento a escala del pretratamiento por electrooxidación de las aguas residuales de una industria textil, llevado a cabo a nivel laboratorio, hasta una escala industrial.

CAPÍTULO IV

“Reporte del pretratamiento por electrooxidación de las aguas residuales de una industria Textil, a nivel laboratorio y planteamiento de su aumento a escala industrial”

Contenido	Página
IV. "REPORTE DEL PRETRATAMIENTO POR ELECTROOXIDACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA TEXTIL, A NIVEL LABORATORIO Y PLANTEAMIENTO DE SU AUMENTO A ESCALA INDUSTRIAL"	
IV.1 Introducción	100
IV.2 Problemática de las aguas residuales de la industria textil	102
IV.2.1 Alternativas de tratamiento de las aguas residuales de la industria Textil	106
IV.2.1.1 Sustancias coloridas	
IV.3 Experimentación a nivel laboratorio	107
IV.3.1 Elim., electroquímica de nitrofenoles en aguas residuales industriales	108
IV.3.2 Preparación de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno	109
IV.3.3 Tratamiento electroquímico de las aguas residuales de una industria text	110
IV.3.3.1 Antes del tratamiento biológico	110
IV.3.3.2 Después del tratamiento biológico	112
IV.3.3.2.1 Pruebas finales en el agua tratada	113
IV.3.3.3 Observaciones	115
IV.4 Selección de condiciones para escalar.	116
IV.5 Diseño del sistema de pretratamiento con la celda de electrólisis	117
IV.5.1 Planteamiento del sistema de pretratamiento	
IV.5.2 Diagrama de bloques	118
IV.5.3 Cálculo del sistema de electrólisis	119
IV.5.3.1 Condiciones determinadas experimentalmente	
IV.5.3.2 Descripción de la celda de laboratorio	120
IV.5.3.3 Memoria de cálculo de la celda de laboratorio	121
IV.5.3.4 Características de diseño del sistema deseado	122
IV.5.3.5 Aumento de la capacidad del sistema de electrooxidación a escala	122
IV.5.3.6 Premisas de diseño del sistema deseado	123
IV.6 Ingeniería Preliminar	126
IV.6.1 Alcance	
IV.6.2 Consideraciones de diseño	
IV.6.3 Formulario de bases de diseño	127
IV.6.4 Descripción detallada del proceso	131
IV.6.5 Diagrama de flujo de Proceso	132
IV.6.6 Lista de equipo	133
IV.6.7 Memoria de cálculo de la celda industrial	134
IV.6.8 Hojas de datos de equipo principal	137
IV.6.9 Índice de líneas de proceso	140
IV.6.10 Dimensionamiento de tuberías	141
IV.6.11 Cálculo de longitud equivalente de tubería	142
IV.6.12 Hoja de dimensionamiento de líneas	143
IV.6.13 Diagrama de tubería e instrumentación preliminar	148
IV.6.14 Arreglo general de equipo	149
IV.7 Estimación de costos	150
IV.7.1 Evaluación económica del sistema propuesto	151
IV.7.2 Evaluación económica de 2 módulos comerciales	158
IV.9 Comentarios finales a éste capítulo	167

IV.1 Introducción

De acuerdo a las leyes de Faraday, en un proceso electroquímico conociendo, el peso molecular del (los) reactivo(s), la transferencia de electrones involucrada, y el producto originado, es posible calcular, los requerimientos de energía y la velocidad de la reacción. En un proceso de electrosíntesis orgánica, se conocen las reacciones que tienen lugar, el # de electrones transferidos y mediante la aplicación de los principios de electroquímica, se puede diseñar un sistema teórico de reacción; las eficiencias de reacción pueden ser muy altas pero nunca del 100 %. Antes de dimensionar un sistema, es necesario realizar estudios de laboratorio para encontrar las condiciones adecuadas de la reacción. Uno de los parámetros más importantes, es el de velocidad de reacción que en electroquímica, se establece por la densidad de corriente $i=I/A$ [A/m²].

Para el caso de la electrooxidación aplicada al tratamiento de aguas residuales, no es práctico, y sí difícilmente posible, determinar con precisión que compuestos orgánicos y en que proporción se encuentran mezclados, en cada momento de la descarga. Sin embargo, como se señaló en el capítulo I, las aguas residuales se caracterizan sobre la base de constituyentes orgánicos e inorgánicos, para el caso del tratamiento electroquímico, es de interés oxidar los constituyentes orgánicos; un parámetro de calidad del agua que expresa la concentración de compuestos orgánicos, susceptibles a la oxidación química, es la demanda química del oxígeno, DQO.

En este Capítulo, se reporta la experimentación a nivel laboratorio; se evalúa la eficiencia, de una celda electroquímica, para destruir la materia orgánica contaminante, utilizando la DQO como parámetro, (mediante la manipulación de la densidad de corriente aplicada, se puede variar el grado de oxidación obtenido, desde un valor muy pequeño, hasta la degradación casi total). Se escogió aleatoriamente una corrida experimental, para ilustrar el proceso de diseño de un sistema electroquímico industrial. Sobre la base de éste, se realiza un estimado de costos. También se reportan y evalúan dos módulos comerciales para el tratamiento electroquímico de aguas residuales.

Cabe mencionar que, para efectuar la ingeniería básica y de detalle de un sistema electroquímico, es necesario llevar a cabo cada una de las fases de desarrollo tecnológico:

Experimentación a nivel laboratorio

Experimentación a nivel banco

Estudio de planta piloto

Diseño de un sistema industrial

En el trabajo al nivel laboratorio, se observa que variando la densidad de corriente aplicada, se varía el grado de oxidación de los contaminantes orgánicos y se evaluó la eficiencia de varios tipos de materiales anódicos, seleccionando el más indicado. Se plantean los parámetros electroquímicos de diseño de un sistema de mayor capacidad y dado que no se realizaron los estudios de banco y de planta piloto, se utiliza un diseño de celda electroquímica tipo filtro prensa; un diseño tradicional que a lo largo del tiempo, ha demostrado que es eficiente, con facilidad de operación y de control.

IV.2 Problemática de las aguas residuales de la Industria Textil.

La industria textil, contribuye en gran medida a la contaminación de los cuerpos receptores de agua, debido a que sus descargas además de residuos de fibras contienen diversas sustancias como residuos de blanqueo, aprestos, mordientes, colorantes entre otros. Materiales contaminantes que provienen de las diferentes etapas del proceso, donde se realiza la conversión de la fibra natural a tela (algodón y lana) y sintética (de base celulosa: acetato y rayón y las de base polímero: acrílico, poliéster y orlón) y otros productos textiles. Genera una diversa variedad de aguas residuales, dependiendo del proceso de elaboración; del tipo de telas a producir; de si se producirá solo el textil y/o el acabado mismo; de si las telas son sintéticas, naturales o mezcla de ambas⁽⁷⁷⁾.

De los sectores industriales la industria textil, específicamente la de producción de telas, acabado y teñido de las mismas, junto con la rama del vestido, participan en la contaminación, debido a la descarga de aguas residuales. Los colorantes textiles en las aguas residuales son difíciles de tratar, debido a su habilidad para resistir el desteñido cuando se someten o exponen al sudor, jabón, agua, luz solar y otras condiciones atmosféricas. En el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil, una cantidad considerable de tintes y sus metabolitos no se absorben en los bioflóculos y por lo tanto, tampoco en los lodos.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos EPA, ha publicado listas de los compuestos orgánicos considerados como recalcitrantes o biorefractarios y también ha publicado sus fuentes industriales. En la tabla 4.1 pueden apreciarse los nombres de los compuestos orgánicos biorefractarios y en la Tabla 4.2 los contaminantes orgánicos provenientes de la industria Textil.

Tabla 4.1 Lista de Contaminantes orgánicos prioritarios publicada por la Agencia de Protección ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA)⁽⁷⁸⁾.

Nombre del compuesto	Nombre del compuesto
1. Acenafteno ^a	27. 1,4-Dicloro benceno
2. Acroleina ^a	Diclorobencidina ^a
3. Acrilonitrilo ^a	28. 3,3'-Diclorobencidina
4. Benceno ^a	Dicloroetilenos (1,1-Dicloroetileno y 1,2-dicloroetileno)
5. Bencidina	29. 1,1-Dicloroetileno
6. Tetracloruro de carbono ^a (tetraclorometano)	30. 1,2-Trans-dicloroetileno
Bencenos clorados ^a (diferentes de los diclorobencenos)	31. 2,4-Diclorofenol ^a
7. Clorobenceno	Dicloropropano y dicloropropeno ^a
8. 1,2,4-Triclorobenceno	32. 1,2-Dicloropropano
9. Hexaclorobenceno	33. 1,2-Dicloropropileno (1,2-dicloropropeno)
Etanos clorados (Incluyendo 1,2-dicloroetano 1,1,1-tricloroetano y hexacloroetano)	34. 2,4-Dimetilfenol ^a Dinitrotolueno ^a
10. 1,2-Dicloroetano	35. 2,4-Dinitrotolueno
11. 1,1,1-Tricloroetano	36. 2,6-Dinitrotolueno
12. Hexacloroetano	37. 1,2-Difenilhidracina ^a
13. 1,1-Dicloroetano	38. Etilbenceno ^a
14. 1,1,2-Tricloroetano	39. Fluoranteno
15. 1,1,2,2- Tetracloroetano	Éteres halogenados ^a (diferentes de los enlistados)
16. Cloroetano (etil cloruro)	40. 4-Clorofenil fenil éter
Cloroalquil eteres (clorometilo, cloroetilo y éteres mezclados)	41. 4-Bromofenil fenil éter
17. bis(clorometil) eter	42. bis(2-cloroisopropil) éter
18. bis(2-cloroetil) eter	43. Bis(2-cloroetoxi) metano
19. 2-Cloroetil vinil eter (mezclado)	Halometanos ^a (diferentes de los enlistados)
Naftaleno clorado ^a	44. Cloruro de metileno (diclorometano)
20. 2-Cloronaftaleno	45. Cloruro de metilo (clorometano) 46. Metil bromuro (bromo metano)
Fenoles clorados ^a Diferentes de los enlistados; incluyen triclorofenoles y cresoles clorados	47. Bromoformo (tribromometano) 48. Diclorobromo metano 49. Triclorofluorometano
21. 2,4,6-Triclorofenol	50. Diclorodifluorometano
22. p-cloro-m-cresol	51. Clorodibromometano
23. Cloroformo (Triclorometano) ^a	52. Hexaclorobutadieno ^a
24. 2-Clorofenol ^a	53. Hexaclorociclopentadieno ^a 54. Isoforeno ^a
Diclorobencenos ^a	55. Naftaleno ^a
25. 1,2-Diclorobenceno	56. Nitrobenceno ^a
26. 1,3-Diclorobenceno	
Nitrofenoles ^a (incluyendo 2,4-dinitrofenol y	87. Tricloroetileno ^a

dinitrocresol)	88. Cloruro de vinilo ^a (cloroetileno)
57. 2-Nitrofenol	
58. 4-Nitrofenol	Pesticidas y Metabolitos
59. 2,4-Dinitrofenol ^a	89. Aldrin ^a
60. 4,6-Dinitro-o-cresol	90. Dieldrin ^a
Nitrosaminas ^a	91. Clordano ^a (Mezcla técnica y metabolitos)
61. N-Nitrosodimetilamina	
62. N-Nitrosodifenilamina	DDT y metabolitos ^a
63. N-Nitrosodi-n-propilamina	92. 4-4'-DDT
	93. 4,4'-DDE (p,p'-DDX)
64. Pentaclorofenol ^a	94. 4,4'-DDD(p,p'-TDE)
65. Fenol ^a	
	Endosulfan y metabolitos ^a
Ftalato ésteres ^a	95. α-Endosulfan
66. Bis(2-etilhexil)ftalato	96. β-Endosulfan
67. Butil benzil ftalato	97. Sulfato de endosulfan
68. Di-n-butil ftalato	
69. Di-n-octil ftalato	Endrin y metabolitos ^a
70. Dietil ftalato	98. Endrin
71. Dimetil ftalato	99. aldehido de endrin
Hidrocarburos aromáticos polinucleares	Heptacloro y metabolitos ^a
72. Benzo(a)antraceno (1,2-bencantraceno)	100. Heptacloro
73. Benzo(a)pireno (3,4-benzopireno)	101. Heptacloro epóxido
74. 3,4-Benzofluoranteno	
75. Benzo(k)fluoranteno (11,12-benzofluoroanteno)	Hexaclorociclohexano (todos los isómeros) ^a
76. Criseno	102. α-BHC
77. Acenafthileno	103. β-BHC
78. Antraceno	104. γ-BHC
79. Benzo(ghi)perileno (1,12-Benzoperileno)	105. δ-BHC
80. Fluoreno	Bifenilos policlorados (PCBs) ^a
81. Fenantreno	106. PCB-1242 (Arocloro 1242)
82. Dibenzo (a,h)antraceno (1,2,5,6-dibenzantraceno)	107. PCB-1254 (Arocloro 1254)
83. Indeno (1,2,3-cd) pireno (2,3,-o-fenilenepireno)	108. PCB-1221 (Arocloro 1221)
84. Pireno	109. PCB-1232 (Arocloro 1232)
85. Tetracloroetileno ^a	110. PCB-1248 (Arocloro 1248)
86. Tolueno ^a	111. PCB-1260 (Arocloro 1260)
	112. PCB-1016 (Arocloro 1016)
	113. Toxafeno ^a
	114. 2,3,7,8-Tetraclorodibence-p-dioxina (TCDD) ^a

^a Compuestos específicos y clases de compuestos químicos como se enlista en el grado permitido

Tabla 4.2 Compuestos ^a orgánicos tóxicos contenidos en las aguas residuales de la industria textil. Extraído de la lista de la EPA de fuentes industriales de contaminantes orgánicos prioritarios			
No.	Compuesto	Conc. Prom (µg/L)	Intervalo (µg/L)
1	Acenafteno	8.7	0-12
55	Naftaleno	44	0-110
Compuestos del Nitrogeno			
3	Acrilonitrilo	1,600	
37	1,2-Difenilhidracina	22	
62	N-Nitrosodifenilamina	15	0-72
Compuestos aromáticos			
4	Benceno	< 5	0-200
7	Clorobenceno	25	0-300
8	1,2,4-Triclorobenceno	410	0-2700
9	Hexaclorobenceno	1.3	0-2
25-27	Diclorobencenos	2	0-280
36	2,6- dinitrotolueno	54	-
38	Etilbenceno	54	0-2800
86	Tolueno	26	0-620
11	1,1,1-Tricloroetano	7.8	0-17
13	1,1-Dicloroetano	14	-
23	Cloroformo	48	0-640
29	1,1-Dicloroetileno	<5	-
32	1,2-Dicloropropano	100	-
44	Cloruro de metileno	47	0-110
48	Diclorobromo metano	6.6	-
49	Triclorofluorometano	<5	0-2100
85	Tetracloroetileno	<5	0,2100
87	Tricloroetileno	47	0-840
88	Cloruro de vinilo	11	-
21	2,4,6-Triclorofenol	20	0-29
22	p-Cloro-m-cresol	168	-
24	2-Clorofenol	78	-
31	2,4-Diclorofenol	26	0-41
64	Pentaclorofenol	52	0-940
Ftalatos			
66	Bis (2-etilhexil) ftalato	26	0-860
67	Butil bencil ftalato	42	0-73
68	Di-n-butil ftalato	16	0-67
70	Dietil ftalato	6	0-86
71	Dimetil ftalato	12	0-14

^aNúmeros referidos a la lista de compuestos de la EPA

⁽⁷⁸⁾ Patterson W. James "Industrial Wastewater Treatment Technology"

IV.2.1 Alternativas de tratamiento de las aguas residuales de la industria Textil.

Se han propuesto diferentes tipos de procesos de tratamiento, para la decoloración de las aguas residuales de la industria textil, unos utilizan procesos por membrana para la remoción del colorante y su recuperación, encaminada al reuso del agua en el proceso. Como se trató en el Capítulo 1, esta tecnología es muy eficiente, pero su aplicación al nivel industrial; es muy costosa.

Por otro lado, se han realizado estudios cuyo objetivo es eliminar la coloración de efluentes textiles mediante la utilización de cultivos puros de microorganismos, tales como *Pseudomonas*, *Rhodotorula*, *Pseudomonas capacia*, etc.⁽³³⁾.

Los métodos tradicionales para la limpieza de las aguas textiles, consisten de varias combinaciones de métodos biológicos, físicos y químicos. Debido a la gran variación de la composición de estas aguas, casi todos estos métodos se han vuelto inadecuados. Además el costo de tratamiento ha crecido rápidamente en los últimos años.

Las tecnologías electroquímicas ya han sido propuestas para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil. En un trabajo de investigación⁽⁷⁹⁾ se propone la integración de un sistema de tratamiento, que consta de una unidad de floculación química, tratamiento biológico y un proceso de floculación electroquímica.

IV.2.1.1 Sustancias coloridas

Los colorantes, son sustancias orgánicas intensamente coloridas o fluorescentes, que imparten color a un sustrato. Los colorantes son solubles y/o van a través de un proceso de aplicación el cual, al menos temporalmente, destruye cualquier estructura molecular de la sustancia colorida. Se diferencian de los pigmentos que son partículas orgánicas, sólidas insolubles que retienen su estructura cristalina o particular a través del proceso de coloración (Anónimo, 1982)

Un compuesto orgánico es colorido, debido a la presencia de grupos particulares llamados cromóforos, los cuales contienen un sistema de enlaces conjugados. La absorción luminosa, que crea el color percibido, se debe a las transiciones electrónicas entre los diferentes orbitales.

Las principales fuentes de los desechos coloridos, proceden de la producción de colorantes y de los procesos de coloración y teñido. Cerca del 15% de la producción total mundial, se pierde en descargas al ambiente, en la síntesis y procesamiento de colorantes. Esta cantidad es aproximadamente 128 toneladas por día. Durante los procesos de teñido textil, solo 60 a 90% del colorante aplicado se fija en la tela, el resto se pierde en las operaciones de lavado después del teñido. Aproximadamente, 100,000 toneladas por año se descargan en efluentes de operaciones de teñido. La magnitud del problema de los colorantes es enorme.

IV.3 Experimentación a nivel laboratorio

El trabajo experimental, orientado a la destrucción electroquímica de la materia orgánica, contenida en las aguas residuales industriales, utilizando ánodos de alto sobrepotencial de oxígeno, realizado en el laboratorio 110 de la DEPg de la Fac. de Química de la UNAM; principió en 1995, en el marco de un proyecto de colaboración con la Universidad de Erlangen-Nürnberg de Alemania.

Y se ha desarrollado en las siguientes etapas:

1. Caracterización de los productos de oxidación electroquímica, utilizando un material anódico tradicional vs uno de alto sobrepotencial de oxígeno.
2. Preparación de diversos materiales anódicos, de alto sobrepotencial de oxígeno.
3. Determinación de la eficiencia de oxidación, de los materiales anódicos preparados, en efluentes industriales, entre ellos uno de la industria textil.

1. Comparación de los productos de oxidación, utilizando un material anódico tradicional vs uno de alto sobrepotencial de oxígeno.

El primer aporte de la Contraparte Mexicana, fue la realización de un estudio para determinar los productos de oxidación obtenidos con un material anódico tradicional (Pt) y con un material anódico innovador, (SnO_2), reportado en la literatura como de alto sobrepotencial de Oxígeno. Este primer trabajo⁽⁸⁰⁾, se resume en la tabla siguiente:

IV.3.1 Eliminación electroquímica de nitrofenoles en aguas residuales industriales

Tabla 4.3

Eliminación electroquímica de Nitrofenoles en Aguas Residuales Industriales.

Objetivo	Se empleó el método electroquímico para evaluar la destrucción de Nitrofenoles presentes como contaminantes en las aguas residuales ⁽⁶⁸⁾ .	
Descripción	Se preparó una solución acuosa de p-nitrofenol 1mM, en NaHCO ₃ 0.1 M. Se utilizó una celda electroquímica de placas paralelas de 0.5 L, empleando dos materiales anódicos diferentes. Los productos de la electrólisis se monitorearon a diferentes tiempos, mediante Voltametría Cíclica (VC) y Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y se compararon con los estándares obtenidos previamente.	
Cátodo	Tela de grafito (Buen reductor de compuestos nitroaromáticos a las anilinas correspondientes)	
Anodo	1) Pt (material anódico clásico)	2) Titanio dopado con dióxido de estaño (material anódico de alto sobrepotencial de oxígeno)
Condiciones de tratamiento: i = 30mA/cm ² t = 60 minutos E= 7 V	Los productos de oxidación fueron ácidos alifáticos: ac. Fórmico, maleico, oxalato de sodio.	Los productos de la oxidación fueron CO ₂ + H ₂ O

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos por HPLC y VC, se comprobó la eficiencia del ánodo de Ti/SnO₂ en comparación con el ánodo de Pt. Con el electrodo de dióxido de estaño se logró la combustión electroquímica del p-nitrofenol hasta CO₂, y con el electrodo de platino se obtuvo solamente la conversión electroquímica hasta ácidos alifáticos.

Cuando se utilizó una densidad de corriente de 3 mA/cm², empleando el ánodo de Ti/SnO₂, no se llevó a cabo la oxidación total; y al aumentarla a 30mA/cm², se logró la combustión electroquímica.

Con el ánodo de Ti/SnO₂, se forman pocas cantidades de intermediarios aromáticos (p-quinona, p-hidroquinona), los cuales son formados en cantidades mayores en el ánodo de Pt.

Los ácidos alifáticos (ac. Fórmico, maleico, oxalato de sodio) son oxidados rápidamente sobre el ánodo de Ti/SnO₂, y son electroquímicamente inactivos sobre el ánodo de Pt. En el apéndice del capítulo IV, se propone un mecanismo para la oxidación y reducción del nitrofenol⁽⁸¹⁾.

IV.3.2 Preparación de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno

Posteriormente, con base en los resultados obtenidos y dado que en la literatura se reportaban también como ánodos de alto sobrepotencial de oxígeno, otros materiales anódicos, se planteó el objetivo de preparar diferentes tipos de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno y probar su poder de oxidación, en función de la DQO⁽⁸²⁻⁸⁴⁾; para diversos tipos de efluentes industriales: de la industria química, de la papelera, de la agro industria, de la industria textil.

Tabla 4.4

Electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno

Se desarrolló una técnica que consiste en un proceso de pretratamiento del metal base (Ti), seguido por un proceso de electrodeposición; para preparar cuatro tipos de electrodos de alto sobrepotencial de oxígeno: dióxido de estaño simple, dióxido de estaño modificado, dióxido de plomo simple, dióxido de plomo modificado⁽⁸⁴⁾.

Dióxido de estaño simple	(SnO ₂) en base titanio, dopado con Antimonio
--------------------------	---

Dióxido de estaño modificado	Se hizo una modificación agregando Pt, para mejorar la conductividad.
------------------------------	---

Dióxido de plomo simple	PbO ₂ en base titanio dopado con Tantalio.
-------------------------	---

Dióxido de plomo modificado	Se hizo una modificación agregando Pt, para mejorar la conductividad.
-----------------------------	---

Poder de oxidación de los electrodos	Los cuatro tipos de electrodos preparados, se probaron en el agua residual de una industria textil, con el fin de conocer sus características específicas, poder oxidante, afectación del pH del agua residual, consumo de energía del proceso, tiempo de vida útil, etc. Estas pruebas se realizaron con agua cuya DQO inicial promedio fue de 3200 mg/L y con agua tratada previamente en un reactor biológico, con una DQO de 742 mg/L Se probaron diferentes densidades de corriente
--------------------------------------	--

Para densidades de corriente pequeñas (10-30 mA/ cm²) se observó poca variación en los valores de la DQO, hasta llegar a un intervalo de 45-80 mA/cm² en la que la DQO no cambia mucho, a pesar de aumentar la densidad de corriente.

El tiempo de vida útil de los electrodos de dióxido de plomo aparentemente está en función sólo de su resistencia mecánica; su estructura no parece cambiar a densidades de corriente altas ni a tiempos prolongados. En 4 años no se han observado cambios en su estructura.

IV.3.3 Tratamiento electroquímico de las aguas residuales de una industria textil

El agua residual de la industria textil empleada, fue proporcionada por el Instituto de Ingeniería de la UNAM, con la finalidad de evaluar la compatibilidad en el tratamiento combinado anaerobio – electroquímico. Se proporcionaron dos tipos de muestras, la primera del agua residual cruda (DQO = 3,200 mg/L) y la segunda del agua residual después del tratamiento biológico (DQO = 742 mg/L); el problema que ellos tenían era que mediante el tratamiento biológico anaerobio, sólo llegaban a valores límite de DQO de aproximadamente 740 mg/L unos días y otros se lograba bajar hasta aproximadamente 400 mg/L; lo cual no cumplía los requerimientos impuestos a la Industria en particular (DQO \geq 200 mg/L).

Se realizó una primera serie de experimentos para determinar cual era el material anódico más adecuado, de entre los ánodos preparados anteriormente; en el agua residual cruda cuyo principal componente es el colorante marino de terasol (colorante tipo azo). El agua tiene un color azul marino y puede apreciarse en ella sólidos sedimentables del mismo color que el agua.

IV.3.3.1 Antes del tratamiento biológico

El agua residual “cruda”, tenía una conductividad de 0.36 ms/cm. Las primeras pruebas efectuadas en el laboratorio indican que a esta conductividad, no existe una adecuada oxidación electroquímica, La resistencia del sistema es muy alta y origina voltajes de trabajo muy elevados (del orden de 40 V) a densidades de 10mA/cm²; dando origen a pérdidas de agua por sobrecalentamiento (70 – 90°C); que es capaz de dañar al electrodo mismo. De tal forma, existió la necesidad de aumentar la conductividad del agua residual. Se recurrió a distintos electrolitos: NaCl, Na₂SO₄ y HCl. Después de efectuar pruebas de rendimiento; se determinó utilizar 0.2 g de NaCl, en un volumen de 100 mL de agua residual, el mismo en todas las pruebas. El pH del agua residual fue de 6.5 – 7. La superficie del electrodo, que estaba en contacto con el agua residual (área de reacción) fue de 15 cm².

En la tabla 4.5, se expresan los valores de DQO, para cada ánodo en función de la densidad de corriente.

Tabla 4.5
Variación de la DQO del agua residual, en función de i , para cuatro tipos de electrodos.

Tiempo = 1 h; Volumen = 100 mL. Área de trabajo = 15 cm²

Densidad de corriente (mA/cm ²)	SnO ₂ sencillo DQO (mg/L)	SnO ₂ modificado DQO (mg/L)	PbO ₂ sencillo DQO (mg/L)	PbO ₂ modificado DQO (mg/L)
0	3200	3200	3200	3200
10	2514	2688	2317	2050
20	2124	2354	1803	1488
30	1924	2164	1450	1205
40	1786	2019	1280	1056
50	1676	1918	1170	960
60	1590	1846	1101	880
70	1534	1768	1040	820
80	1485	1715	1002	780
90	1460	1680	960	750
100	1448	1658	940	736

Tabla 4.6
% de DQO removido del agua residual, en función de i , para cuatro tipos de electrodos.

Tiempo = 1 h; Volumen = 100 mL. Área de trabajo = 15 cm²

Densidad de corriente (mA/cm ²)	SnO ₂ sencillo % DQO removido	SnO ₂ modificado % DQO removido	PbO ₂ sencillo % DQO removido	PbO ₂ modificado % DQO removido
0	0	0	0	0
10	21.44	16	27.59	35.94
20	33.63	26.44	43.66	53.50
30	39.87	32.30	54.68	62.34
40	44.19	36.90	60.00	67.00
50	47.62	40.06	63.43	70.00
60	50.31	42.31	65.59	72.50
70	52.06	44.75	67.50	74.37
80	53.60	46.40	68.69	75.62
90	54.37	47.50	70.00	76.56
100	54.75	48.19	70.62	77.00

IV.3.3.2 Pruebas efectuadas al agua después del tratamiento biológico.

El agua residual utilizada en esta segunda serie de experimentos, había sido previamente tratada en un reactor biológico anaerobio. Su apariencia antes de la oxidación electroquímica era de color verde-amarillo con sólidos de color verde.

Las condiciones de tratamiento fueron las mismas que para el caso del agua cruda. Al término de todas las pruebas hechas al agua, el color de ésta cambió a blanco - cristalino, con una notable disminución de sólidos (de color blanco), excepto en las pruebas en donde se utilizaron electrodos de PbO_2 sencillo y de PbO_2 modificado, a densidades de corriente de $70 - 100 \text{ mA/cm}^2$, en las cuales el agua resultante quedó completamente transparente.

Los resultados de este tratamiento, pueden observarse en la tabla 4.7

Densidad de corriente (mA/cm^2)	SnO_2 sencillo DQO (mg/L)	SnO_2 modificado DQO (mg/L)	PbO_2 sencillo DQO (mg/L)	PbO_2 modificado DQO (mg/L)
0	742	742	742	742
10	627	660	579	501
20	531	598	441	326
30	463	541	354	254
40	395	498	309	219
50	345	467	277	201
60	314	437	247	184
70	293	412	230	171
80	280	388	217	165
90	272	372	209	160
100	265	364	201	157

Tabla 4.8				
Agua tratada después del tratamiento biológico				
% de eliminación de la DQO en f de i				
tiempo = 1 h. Volumen = 100 mL. Área de trabajo = 15 cm ²				
Densidad de corriente (mA/cm ²)	SnO ₂ sencillo % DQO removido	SnO ₂ modificado % DQO removido	PbO ₂ sencillo % DQO removido	PbO ₂ modificado % DQO removido
0	0	0	0	0
10	15.50	11.05	21.97	32.48
20	28.44	19.41	40.57	56.06
30	37.60	27.09	52.30	65.77
40	46.77	32.88	58.36	70.49
50	53.50	37.06	62.67	72.91
60	57.68	41.11	66.71	75.20
70	60.51	44.47	69.00	76.96
80	62.26	47.71	70.75	77.76
90	63.34	49.87	71.83	78.44
100	64.28	50.94	72.91	78.84

IV.3.3.2.1 Pruebas finales en el agua tratada

En las pruebas hechas tanto al agua cruda, como al agua tratada, el electrodo con el que se alcanzaron los mejores resultados fue el de PbO₂ modificado. De tal manera que esta última serie de experimentos, se realizó con este electrodo.

De acuerdo con los datos anteriores, hay un intervalo de densidades (48-80mA/cm²) en que la DQO no cambia mucho a pesar de un aumento en la densidad de corriente. En este intervalo se puso mayor atención y por ello se efectuaron pruebas para obtener mayor información. Se mantuvo constante la carga aplicada (5400 coulombs) y se varió el tiempo de oxidación. La DQO inicial del agua tratada era de 400 mg/L. Ver tabla 4.9.

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Voltaje (volts)	Corriente (A)	pH inicial	pH final	Conductividad inicial (ms/cm)	Conduct. final. (ms/cm)	DQO (mg/L)
45	8.5	0.67	7.32	8.81	1.54	1.29	113
50	9.5	0.75	7.19	10.12	1.30	1.16	54
55	10.2	0.82	7.13	10.03	1.38	1.18	1
60	11	0.90	7.10	9.35	1.36	1.16	40
65	11.5	0.97	7.19	9.67	1.40	1.22	82
70	12	1.05	7.28	8.03	1.49	1.24	124
75	12.3	1.12	7.14	8.19	1.38	1.17	166
80	13.1	1.20	7.30	8.24	1.50	1.25	207

Se calculó el tiempo de oxidación, para cada corrida, (tabla 4.10)

Densidad de corriente (mA/cm ²)	Tiempo de oxidación (min.).*	PbO ₂ modificado DQO (mg/L)
45	135	113
50	120	54
55	110	1
60	100	40
65	93	82
70	86	124
75	80	166
80	75	207

Nota: El tiempo en minutos se obtuvo de la fórmula; $t = Q/I = [C/A] = [C/C*s]$. Ejemplo: $t(\text{min.}) = 5400 \text{ coulombs} / (1,2 \text{ C seg} \times 1\text{min}/60 \text{ seg.}) = 75 \text{ min.}$

IV.3.3.3 OBSERVACIONES

La realización de la segunda serie de experimentos es interesante, porque nos muestra que tan eficiente puede ser el método electroquímico; la eficiencia de oxidación expresada en términos de la DQO eliminada puede ser casi del 100%, 99.75 % (para $i = 55 \text{ mA/cm}^2$, $t = 110 \text{ min}$; utilizando PbO_2 modificado como material anódico). Éste resultado parece indicar que la combinación biológica-electroquímica, puede ser muy eficiente, lo que valdría la pena desarrollar con amplitud en otro trabajo. Sin embargo, para el diseño de un sistema de electrólisis, se utilizarán los datos de tratamiento obtenidos con el agua cruda, los de la primera serie de experimentos y se utilizará como material anódico, al electrodo de PbO_2 modificado.

En el Capítulo I, se discutió acerca de todos los parámetros que, deben tomarse en cuenta para considerar el diseño de una planta de tratamiento al nivel industrial. En la parte experimental que se reporta, solo se consideró el parámetro DQO, para evaluar la eficiencia del tratamiento.

A manera de ilustrar los pasos necesarios, para el dimensionamiento de un sistema electroquímico, se realizará un ejercicio de aumento a escala de una planta de electrooxidación, con su respectivo estimado de costos. Para una corrida experimental seleccionada de la tabla 4.11.

IV.4. Selección de las condiciones para escalar.

Para la primera serie de experimentos.

Tabla 4.11 Datos generados por el electrodo de PbO₂ modificado para el agua residual cruda.
t = 3,600 segundos; volumen = 100 mL; Área de trabajo = 15 cm²

Densidad de corriente (mA/cm ²)	I Corriente (A)	E Voltaje (volts)	DQO (mg/L)	ϕ Eficiencia de corriente (DQOelim/DQO _i)	Q = Ixt (Coulombios)	Potencia eléctrica, P = E x I; Watts	Trabajo eléctrico; We = P x t KWh	DQO eliminada en 1 hora(mg/L)	Consumo de energía KWh/Kg DQOelim.
0			3200						
10	0.15	4.3	2050	0.64	540	0.645	6.45 E ⁻⁴	1150	5.6
20	0.3	6.3	1488	0.47	1080	1.89	1.89 E ⁻³	1712	11.0
30	0.45	7.1	1205	0.38	1620	3.20	3.2 E ⁻³	1995	16.0
40	0.6	8.3	1056	0.33	2160	4.98	4.98 E ⁻³	2144	23.2
50	0.75	8.5	960	0.30	2700	6.38	6.38 E⁻³	2240	28.5
60	0.9	8.9	880	0.28	3240	8.01	8.01 E ⁻³	2320	34.5
70	1.05	10	820	0.26	3780	10.50	1.05 E ⁻²	2380	44.1
80	1.2	12	780	0.24	4320	14.40	1.44 E ⁻²	2420	59.5
90	1.35	17	750	0.23	4860	22.95	2.29 E ⁻²	2450	93.7
100	1.5	18	736	0.23	5400	27.00	2.7 E ⁻²	2464	109.6

El trabajo eléctrico, en KWh, consumido a nivel laboratorio es el de la 7ª columna. Para efectos de aumentar a escala, se calculó el consumo de energía necesario, para eliminar un Kg de DQO, última columna.

El aumento a escala se realizará para las condiciones remarcadas con negrita y subrayadas.

IV. 5. DISEÑO DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO

IV.5.1 Planteamiento del sistema de electrólisis, para la oxidación electroquímica de las aguas residuales de una industria Textil.

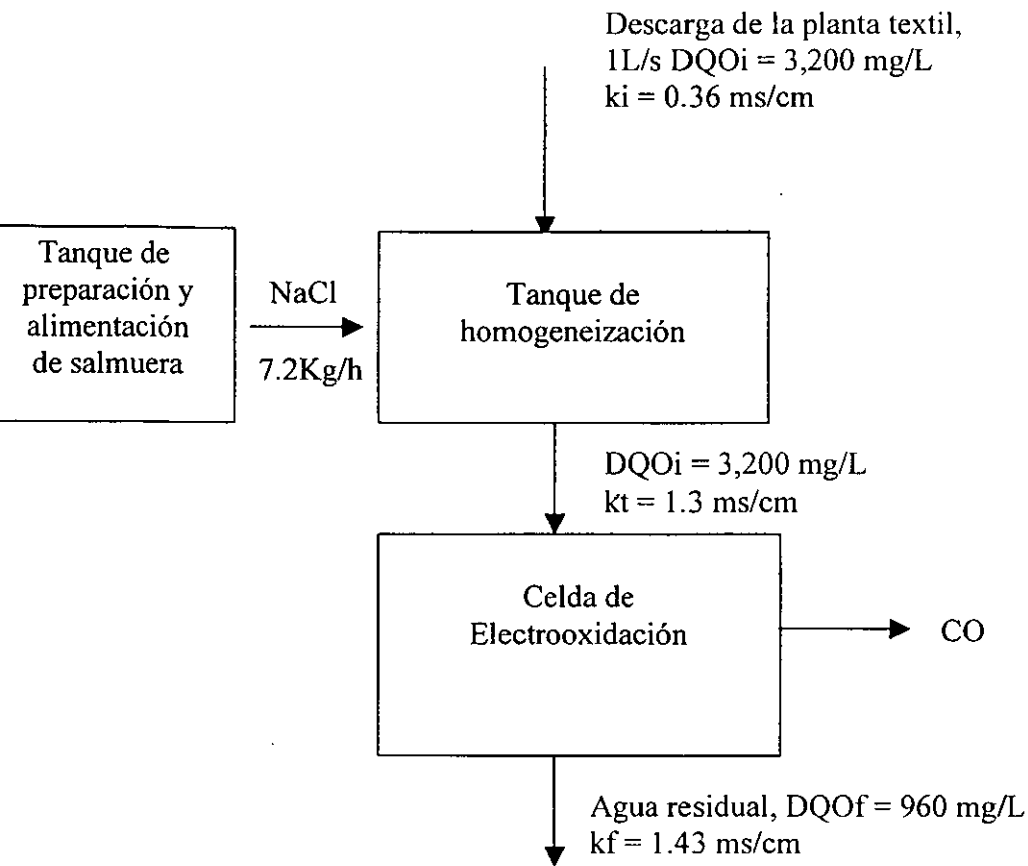
En la experimentación al nivel laboratorio; se determinaron los valores de E , i , a los que se alcanza la eficiencia de corriente, ϕ , de la corrida seleccionada, se conoce además el área de trabajo y el volumen tratado en un tiempo determinado. Estos serán los parámetros electroquímicos de diseño, con los que se dimensionará un sistema electroquímico, para tratar las aguas residuales de una planta textil que opera 8 horas al día, con un flujo promedio de 1.5 L/s. El efluente, el mismo que el de las pruebas, tiene un valor de DQO inicial de 3,200 mg/L.

Se propone un sistema de pretratamiento, que incluya un tanque de homogeneización, donde se hará el ajuste de conductividad por la alimentación de una solución de salmuera. De este tanque se alimentará a una celda electroquímica, con ánodos de PbO_2 modificado. A la salida, el agua residual tendrá un valor de DQO de 960 mg/L. Véase el diagrama de bloques siguiente.

Respecto a las alternativas:

1. Al nivel experimental, el efluente de la celda electroquímica, fue tratado por el método biológico sin dificultad; por lo cual se puede inferir que, aunque no hubo una determinación analítica cuantitativa, de la destrucción de compuestos orgánicos biorefractarios, ésta ocurrió en la práctica.
2. La recirculación al tratamiento electroquímico, no se probó experimentalmente; sin embargo, podría ser redituable.

IV.5.2. Diagrama de bloques



Alternativas

1. A tratamiento biológico
2. Recirculación a tratamiento electroquímico

IV.5.3 Cálculo del sistema de electrólisis:

Las condiciones de operación propuestas, para aumentar la capacidad de la celda de electrooxidación, a escala, son las siguientes:

Tabla 4.12 IV.5.3.1 Condiciones determinadas experimentalmente. Nivel laboratorio	
Electrolito Catolito = Anolito	Agua Residual + NaCl DQO i = 3,200 mg/L DQO f = 960 mg/L
Volumen	100 mL
Conductividad eléctrica, k	0.8 <k< 1.3 [ms/cm] A valores de k pequeños, el proceso de oxidación es ineficiente y hay sobrecalentamiento de la celda
Concentración de NaCl	2 g/L agua residual
pH	6.5 < pH < 7 (Datos específicos para esta agua) La eficiencia de oxidación es independiente del pH del agua residual.
Temperatura	25 °C
Area de trabajo	15 cm ²
Celda	(Se describe en la tabla 4.13)
Intensidad de corriente, I	0.75 A
Voltaje de la celda, E	8.5 V
Tiempo de residencia, tr	1 h = 3600 s

IV.5.3.2. Descripción de la celda de laboratorio

Tabla 4.13 Sistema de pretratamiento electroquímico de aguas residuales Nivel laboratorio	
Equipo principal	
Celda electroquímica	
Fuente de poder	
Celda electroquímica	
Forma	Cilíndrica (Vaso de precipitados)
Cerradura	Abierta
Tipo de operación	Por lotes
Conexión eléctrica	Monopolar
División de la celda	Sin dividir
Material anódico	PbO ₂ modificado, dopado sobre titanio. De alto sobrepotencial de oxígeno.
Material catódico	Titanio
Geometría de los electrodos	Tipo bidimensional, planos
Movimiento de los electrodos	Estático
Electrolito	Agua residual + NaCl Catolito = anolito
Movimiento del electrolito	Movimiento inducido por agitación magnética
Equipo auxiliar	
Para agitación del electrolito	Parrilla de agitación magnética
Para determinación de k	Conductímetro
Para determinación de DQO	Espectrofotómetro portátil, marca HACH

IV.5.3.3. Memoria de cálculo de la celda de laboratorio

Información determinada empíricamente, (Véanse tablas 4.12 y 4.13): Electrolito, volumen, conductividad inicial, conductividad corregida, concentración de NaCl añadida, pH, área de trabajo, Potencial eléctrico, (E), Intensidad eléctrica (I), tiempo de tratamiento (t), DQO inicial, DQO final, forma y tipo de los electrodos.

Densidad de corriente de la celda,

$$i = I/A = 0.75 \text{ A} / 15 \text{ cm}^2 = 0.05 \text{ A/cm}^2 * (100\text{cm})^2 / (1\text{m})^2 = 500 \text{ A/m}^2$$

DQO eliminada por lote

$$DQO_i = 3,200 \text{ mg/L} ; DQO_f = 960 \text{ mg/L}$$

$$DQO_i - DQO_f = [3,200 - 960] \text{ mg/L} = 2240 \text{ mg/L} * 0.1 \text{ L} = 224 \text{ mg DQO}$$

Velocidad de tratamiento dentro de la celda, v_c

100 mL tratados, en un tiempo de 60 minutos, con un área de electrodo de, 15 cm².

$$1\text{mL} = 1\text{cm}^3$$

$$100\text{cm}^3 / (60 \text{ min} * 15\text{cm}^2) = 0.11 \text{ cm/min} * 1\text{m}/100\text{cm} = 1.1\text{E}^{-3} \text{ m/min}$$

Consumo de energía:

Potencia eléctrica

$$P = E * I = (8.5 \text{ V}) * (0.75 \text{ A}) = 6.375 \text{ VA} = 6.375 \text{ Watts}$$

Trabajo eléctrico

$$W_e = P * t = (6.375 \text{ Watts} * 1\text{h}) = 6.375 \text{ Wh} = 0.006375 \text{ KWh}$$

Consumo de energía por kilogramo de DQO eliminada

$$0.006375\text{KWh} / [224 \text{ mg} * (1 \text{ g} / 1000 \text{ mg}) * (1 \text{ Kg} / 1000\text{g})] = 28.459 \text{ KWh/KgDQO}$$

Carga eléctrica

$$Q = I t = 0.75 \text{ A} * 3,600 \text{ s} = 2,700 \text{ Amperios*segundo} = 2,700 \text{ Coulombios}$$

Eficiencia de corriente

Se considera que eliminar el total de la DQO representaría una eficiencia de corriente del 100%, la eficiencia de corriente de la corrida seleccionada es de:

$$\varphi = 960 * 100 / 3200 = 30\%$$

Tabla 4.14	
IV.5.3.4. Características del sistema de pretratamiento deseado	
Equipo principal	
Celda electroquímica	
Rectificador	
Celda electroquímica	
Conexión eléctrica	Monopolar
División de la celda	Sin dividir
Material anódico	PbO ₂ modificado, dopado sobre titanio. De alto sobrepotencial de oxígeno.
Material catódico	Titanio ó acero inoxidable
Geometría de los electrodos	Tipo bidimensional, planos
Movimiento de los electrodos	Estático
Movimiento del electrolito	Inducido
Equipo auxiliar	
Para agitación del electrolito	
Para almacenamiento de salmuera	
Para dosificación de salmuera	
Para corrección de conductividad	
Instrumentos	
Para determinación de k	
Para determinación de DQO	

IV.5.3.5. Aumento de la capacidad del sistema de electrooxidación, a escala

Si deseamos aumentar la capacidad de tratamiento, a las mismas condiciones del trabajo experimental seleccionado, entonces, mantendremos fijo:

- El valor de i , densidad de corriente, que como ya se expresó, determina la velocidad de la reacción electroquímica, $i = I/A$
- El potencial eléctrico, E , [V]

(c) La velocidad lineal de tratamiento, dentro de la celda. Cociente del Volumen tratado entre Área de electrodo tiempo, igual al flujo entre el área de electrodo;
 $v_c = F_c / A = [m/min]$

IV.5.3.6. Premisas de diseño del sistema deseado

Influente a la celda de electrooxidación: Agua residual de la industria textil

DQO_i = 3,200 mg/L

Flujo de la planta textil: 1.5 L/s

Tiempo de operación: 8 horas

Volumen de agua tratada por día: $1.5L/s * 3600s/1h * 8h/1d * 1m^3/1000L = 43.2 m^3$

Capacidad de la planta de electrooxidación = $43.2 m^3$

La planta textil opera en un turno de 8 horas, sin embargo, el tiempo de operación de la celda electroquímica, puede ser de:

1. 8 horas
2. 16 horas
3. 24 horas

Dependiendo del tiempo de operación seleccionado, se obtendrán valores distintos tanto para el flujo dentro de la celda, como para el área de trabajo requerida. Dado que, la capacidad de la planta de tratamiento, es un valor fijo, $43.2 m^3/dia$, efluente de la planta textil.

Flujo dentro de la celda, F_c :

Se calcula dividiendo la capacidad, entre el tiempo de operación, de la celda.

Área de trabajo de la celda requerida

Se divide el flujo requerido de la celda, obtenida por el procedimiento anterior, entre la velocidad lineal de la celda; determinada experimentalmente.

$$A = F_c / v_c = [m^3/min] / [m/min] = [m^2]$$

Para un tiempo de operación, t_{op} , mayor, el área requerida de la celda será menor.

Tabla 4.15								
Parámetros de operación del sistema electroquímico para tratar 43.2 m ³ /d								
$i = 500 \text{ A/m}^2, v_c = 1.1 \text{ E}^{-3} \text{ m/min}, E = 8.5 \text{ V}$								
t_{op} h	F_c [m ³ /min]	A [m ²]	I [A]	Q [A*s]	Pe=[Kwatts]	We=Kwh	Kwh/m ³	Kwh/ KgDQO
8	0.09	81.82	40,910	11.78 ^E 8 C	347.735	2781.88	64.4	28.7
16	0.045	40.91	20,455	11.78 ^E 8 C	173.865	2781.84	64.4	28.7
24	0.03	27.27	13,635	11.78 ^E 8 C	115.90	2781.84	64.4	28.7

Dado que el consumo de energía, sería el mismo en los tres casos, se escoge operar la celda en un tiempo de 24 horas, para utilizar una celda más pequeña y un rectificador de menor amperaje.

Rectificador requerido: $I = 13,635 \text{ A}; E = 8.5 \text{ V}$

Área de trabajo = 27.27 m^2

Ajuste de la conductividad del agua residual

[NaCl] requerida = $2\text{g/L} * 0.03 \text{ m}^3/\text{min} * 1000\text{L}/1\text{m}^3 = 30\text{L}/\text{min} * 2\text{g/L} = 60 \text{ g}/\text{min}$

Cantidad de NaCl requerida diariamente

$2\text{g/L} * 1\text{Kg}/1000\text{g} * 1000\text{L}/1\text{m}^3 * 43.2 \text{ m}^3 = 86.4 \text{ Kg}$

Preparación de la salmuera

solubilidad del NaCl a 25°C = $36.15 \text{ g}/100\text{mL} * 1\text{L}/1000\text{mL} = 361.5 \text{ g}/\text{L}$

$86,400 \text{ g NaCl}/\text{día} * 1\text{L H}_2\text{O}_{25^\circ\text{C}} / 361.5 \text{ g NaCl} = 239 \text{ L H}_2\text{O}_{25^\circ\text{C}} / \text{día}$

Capacidad requerida del tanque de salmuera = 239 L

Flujo de la bomba dosificadora de salmuera = 60g NaCl /min* 1L/ 361.5 g NaCl = 0.1659
 L/min = 170 mL/min

Tabla 4.16 Celda electroquímica
 Parámetros y condiciones de trabajo

	Celda de laboratorio Lote de 100 mL	Celda industrial 43.2 m ³ /día
Area de trabajo	15 cm ²	27.27 m ²
Intensidad de corriente, I	0.75 [A]	13,635 A
Densidad de corriente, i	0.05 [A/cm ²]	0.05 [A/cm ²]
Potencial, E	8.5 [V]	8.5 [V]
Tiempo, t	1 [h]	24 [h]
Carga eléctrica Q = I*t = [A*s]	2700 C	11.78 E ⁸ C
A-h	0.75	327,240
Volumen, V	100 mL	1.8 L
DQO eliminada	2240 [mg/L]	2240 [mg/L]
Potencia eléctrica, P = E * I	6.37 [watts]	115.9 KW
Trabajo eléctrico, W = P * t	6.37E-3 [Kw h]	2781.54 KWh
Consumo de energía/ DQOe	28.4 [Kw h /Kg DQO]	28.74 KWh/KgDQO
Consumo de energía/ Agua tratada	0.064 Kwh/L 64 Kwh/m ³	0.064 Kwh/L 64 Kwh/m ³
NaCl requerida	2g/L	2g/L

IV.6. Ingeniería Preliminar

IV.6.1. Alcance:

Planteamiento del aumento a escala del pretratamiento, por electrooxidación de las aguas residuales de una industria textil, desde un lote de 100 mL hasta 43.2 m³/día; para esta capacidad, se efectuará la Ingeniería preliminar considerando exclusivamente el tratamiento electroquímico. Documentos generados: DFP, Lista de equipo, Memoria de cálculo y Hoja de datos de la celda electroquímica, DTI, hojas de dimensionamiento de líneas

IV.6.2. Consideraciones de diseño

En la experimentación realizada a nivel laboratorio, se determinaron los parámetros que eran de interés para el tratamiento electroquímico: κ , pH, DQO, E, i. No se determinaron las propiedades físicas relativas al transporte del fluido, μ , ρ . Para estos parámetros, se utilizarán los valores reportados en la Enciclopedia del Agua⁽⁸⁵⁾ para el caso de agua pura a 25°C. Entendiéndose que, para el diseño de una planta real de este tipo, deberán llevarse a cabo estas determinaciones de manera experimental.

Fluido manejado: Agua residual de la industria textil

Datos determinados experimentalmente

$$T = 25^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{atm}} = 586 \text{ mmHg}$$

$$\kappa_0 = 0.36 \text{ mS/cm}$$

$$\kappa_1 = 1.2 \text{ mS/cm}$$

$$\text{DQO}_i = 3,200 \text{ mg/L}$$

$$\text{DQO}_f = 960 \text{ mg/L}$$

$$\text{pH} = 6.5 - 7$$

Datos asumidos

T	ρ @ 1 atm g/cm ³	μ dinámica, cp	ν cinemática, centistokes 10 ⁻² cm ² seg ⁻¹	Tensión superficial vs aire dinacm ⁻¹	Presión de vapor (mmHg)
25 °C	.997044	.8949 cp	.8976	71.97	23.756

IV.6.3. CUESTIONARIO DE BASES DE DISEÑO DE LA CELDA DE ELECTROOXIDACIÓN

IV.6.3.1.- Información básica del proceso	Velocidad de flujo, 30 L/m concentraciones Tipos de operación: Por lotes ó continua Temperatura Tipos de procesos: una fase/ dos fases Electrolito	Continua Ambiente 2 Fases Agua residual + NaCl
IV.6.3.2.- Información de transporte y termodinámica	Potenciales de electrodo Propiedades de la solución (Especialmente conductividad)	E = 8.5 V Agua residual de la Industria textil k0 = 0.36 0.8 <k1 < 1.3 [ms/cm]
IV. 6.3.3.- Información cinética	Control de la cinética Información Tafeliana Catálisis Información de transferencia de masa	
IV. 6.3.4.- Balances de materia	Velocidades de flujo, especificaciones, rendimientos Eficiencias de corriente (experiencia)	2.24 KgDQOe /m ³ *h 30 %
IV. 6.3.5.- Balances de energía y control térmico	Entradas y salidas de calor Calor producido / consumido Conducción en componentes Pérdidas por evaporación Pérdidas por convección en las superficies Enfriamiento calentamiento de los electrodos y de las celdas	No se registró calentamiento de la celda, puesto que no hay resistencia en el medio, por la corrección hecha a la conductividad de la solución. No se requiere sistema de enfriamiento.
IV. 6.3.6.- Estrategia de operación	Operación por lotes ó continua ¿Habrá recirculación? ¿Recirculación por lotes? Monopolar ó bipolar Estrategia de conexión de flujo multiceldas ¿Procesamiento directo ó indirecto?	Continua No Conexión monopolar Interna Directo

IV. 6.3.7.- Selección de la celda	<p>Qué tipo de celda es el más recomendado para el proceso</p> <p>Diseños específicos. Tomar en cuenta limitaciones</p> <p>Diseños comerciales.</p> <p>Considerar altos costos</p>	<p>Celda de placa y marco, sin dividir, empleando PbO_2 como material anódico, acero como material catódico.</p>
IV. 6.3.8 Factores hidrodinámicos	<p>Flujo laminar ó turbulento</p> <p>Caídas de presión</p> <p>Promotores de turbulencia, baffles</p> <p>Mezclado de fluidos, distribución del tiempo de residencia</p> <p>Flujo simple ó en dos fases</p> <p>Desprendimiento ó precipitación de capas</p> <p>Efectos de entrada</p> <p>Diseños múltiples</p>	<p>Turbulento</p> <p>Promotores de turbulencia</p> <p>Simple</p> <p>No</p>
IV. 6.3.9.- Separación de productos	<p>Cómo es el producto (ó las impurezas separadas)</p> <p>Relativas a las propiedades hidrodinámica y físicas generales</p> <p>ej. Transporte de burbujas gaseosas; impurezas en el precipitado, etc.</p>	<p>El producto es agua residual con menor cantidad de DQO, debido a una reacción de oxidación.</p> <p>Se producen burbujas de CO_2.</p>
IV. 6.3.10.- Selección y especificación de materiales	<p>Electrodos</p> <p>Cubiertas (si se contemplan)</p> <p>Diafragmas</p> <p>Membranas</p> <p>Cuerpos de la celda</p> <p>Tuberías</p> <p>Bombas</p> <p>(Los ambientes agresivos, la durabilidad y larga vida son factores clave).</p>	<p>De dióxido de plomo modificado</p> <p>De plástico</p> <p>No</p> <p>No</p> <p>Marco H. Acero inoxidable</p> <p>Polipropileno</p> <p>Polipropileno</p>
IV. 6.3.11.- Control del proceso	<p>Información sobre la dinámica del proceso</p> <p>¿Que se necesita controlar?</p> <p>Seleccionar sensores.</p>	<p>Ko, conductímetro</p> <p>DQO, espectrofotómetro portátil.</p>

IV.6.3.12.- Escalamiento	<p>Proceder con precaución cuando se escala desde una escala pequeña.</p> <p>Buscar criterios de similitud</p> <p>Efectos de entrada y de salida</p> <p>Problemas de distribución de corriente y potencial</p> <p>Otros problemas relacionados con el espacio.</p>	<p>Densidad de corriente, i</p> <p>Carga eléctrica, Q.</p> <p>Potencial eléctrico, E</p> <p>Rendimiento de la celda en f (DQOe)</p>
IV.6.3.13.- Operabilidad	<p>Facilidad de operación/ Acceso /Mantenimiento (De vital importancia, especialmente en instalaciones a pequeña escala)/ Preferir siempre la simplicidad contra la complejidad.</p>	
IV.6.3.14.- Optimización	<p>La celda no puede ser propiamente optimada, en aislamiento del resto de la planta. Deben figurar todos los costos:</p> <p>Capital (Planta, trabajo, terreno, etc.)</p> <p>Costos directos/operación</p> <p>Sobrecalentamiento</p> <p>Mercadotecnia / distribución</p> <p>Investigación y desarrollo</p> <p>Los costos de energía, debidos a los requerimientos de voltaje, son dependientes de la densidad de corriente.</p>	<p>Se realizará un estimado de costos al final de capítulo.</p> <p>No</p> <p>5% costos de capital</p> <p>5% costos de capital</p>
IV.6.3.15.- Consideraciones ambientales y de seguridad	<p>Se debe contemplar si se contendrán en el diseño:</p> <p>riesgos eléctricos,</p> <p>compuestos químicos</p> <p>tóxicos; si hay peligro de explosión.</p> <p>Problemas de emisión y cumplimiento de las legislaciones ambientales</p>	<p>No</p> <p>No</p> <p>Se dejará planteado un tratamiento posterior.</p>

IV.6.3.16.- Muchas plantas de No
Automatización electrorecubrimiento, pulido
de metales, etc., son de
procesamiento con etapas
múltiples. La automatización
comprensiva de tales plantas
llega a ser la parte más
importante del diseño de
procesos.

IV.6.4. Descripción detallada del proceso

El sistema de pretratamiento, cuyo influente es Agua residual de la industria textil con un valor inicial de DQO= 3,200 mg/L, incluye un tanque de homogeneización, donde se hará el ajuste de conductividad por la alimentación de una solución de salmuera. De este tanque se alimentará a una celda electroquímica, con ánodos de PbO₂ modificado. A la salida, el agua residual tendrá un valor de DQO de 960 mg/L

La planta textil opera en un turno de 8 horas; con un flujo de: 1.5 L/s. La celda electroquímica, operará 24 horas. Volumen de agua tratada por día: $1.5\text{L/s} * 3600\text{s/1h} * 8\text{h/1d} * 1\text{m}^3/1000\text{L} = 43.2 \text{ m}^3$ Capacidad de la planta de electrooxidación = 43.2 m^3

IV.6.6. LISTA DE EQUIPO

Clave del equipo	Equipo	Descripción
CR01	Criba	
TH01	Tanque de homogeneización	Capacidad: 44 m ³ Diámetro interno: 3600 mm Altura cilíndrica: 4755 mm Altura total: 5670 mm Material: Resina poliéster Bisfenólica ATLAC-382
AG01	Agitador para tanque de homogeneización	Vel. De rotación Material Tipo: De turbina.
TO01	Tolva para alimentación de NaCl	
TS01	Tanque de preparación y alimentación de la salmuera	Capacidad: 0.25 m ³ Di= 610 mm Altura cilíndrica: 900 mm Altura total: 1055 mm Material: resina poliéster Bisfenólica ATLAC-382
AG02	Agitador para tanque de preparación de la salmuera	Vel. de rotación Material Tipo: de hélice
BS01	Bomba de dosificación de la salmuera	Bomba dosificadora de diafragma Gasto: 170 mL/min Material: Ac. inoxidable
BC01	Bomba de alimentación a la celda electroquímica	Bomba centrífuga Gasto: 30 L/min Cabeza: 22.10 ft liq Potencia: 1/3 Hp Material: Ac. inoxidable
RE01	Rectificador de corriente	E = 8.5 V I = 13,635 A Potencia = 115.90 KW Banco de rectificación de diodos de silicio
CE01	Celda electroquímica	Tipo: Placa y marcos Área de electrodo=27.27 m ² I = 13,635 A E = 8.5 V i = 500 A/m ² Material anódico: dióxido de Pb modificado Material catódico: Al

IV.6.7 Memoria de cálculo de la celda industrial

Parámetros de operación del sistema electroquímico para tratar 43.2 m³/d

Densidad de corriente de la celda,

$$i = 500 \text{ A/m}^2$$

Área de trabajo,

$$27.27 \text{ m}^2$$

DQO eliminada por lote

$$DQO_i - DQO_f = 2240 \text{ mg DQO}$$

Velocidad de tratamiento dentro de la celda,

$$v_c = 1.1 \text{E}^{-3} \text{ m/min}$$

Potencial eléctrico

$$E = 8.5 \text{ V}$$

Intensidad de corriente

$$I = 13,635 \text{ A}$$

Consumo de energía:

Potencia eléctrica

$$P = E \cdot I = (8.5 \text{ V}) \cdot (13,635 \text{ A}) = 115,897.5 \text{ VA} = 115.9 \text{ KW}$$

Trabajo eléctrico

$$W_e = P \cdot t = (115.9 \text{ KW} \cdot 24\text{h}) = 2781.54 \text{ KWh}$$

Consumo de energía por kilogramo de DQO eliminada

$$2781.54 \text{ KWh} / [2.240 \text{ mg/L} \cdot (1 \text{ g} / 1000 \text{ mg}) \cdot (1 \text{ Kg} / 1000 \text{ g}) \cdot (1000 \text{ L} / 1 \text{ m}^3) \cdot 43.2 \text{ m}^3] = 28.74 \text{ KWh/KgDQO}$$

Carga eléctrica

$$Q = I \cdot t = 13,635 \text{ A} \cdot 24 \text{ h} \cdot 3,600 \text{ s} = 11.78 \text{ E}^8 \text{ Coulombios}$$

Eficiencia de corriente

Se considera que eliminar el total de la DQO representaría una eficiencia de corriente del 100%, la eficiencia de corriente de la corrida seleccionada es de:

$$\varphi = 960 \cdot 100 / 3200 = 30\%$$

Celda Industrial:

Tabla 4.17 Premisas de diseño para el sistema de electrooxidación	
Capacidad de tratamiento, m ³ /año	13,500
Carga eliminada, Kg DQO/año	30,240
Horas de operación anuales, Planta Textil	2,500
Horas de operación anuales Celda electroquímica	7,500
Eficiencia de corriente %	30
Voltaje de la celda como una función de la densidad de corriente, i (A/cm ²)	$V = 8 + 10 i$
Densidad de corriente para caso base, A/cm ²	0.05
Circulación del electrolito	Interna
Diseño de la celda	Celda Placa y marco
Requerimientos de eliminación de calor	No se requiere
Material de construcción del sistema de electrólisis	Polipropileno + 304 SS
Material anódico	PbO ₂
Material catódico	Acero inoxidable

Los electrodos usados serán del tipo de placas paralelas; láminas planas. Tienen 1 m² de área de superficie proyectada y usan láminas de 15 mm de espesor, con una separación de 2 mm.

Requerimientos de energía al 30 % de eficiencia:

$$\text{Corriente} = 3.3816 \text{ Ah / g DQO}$$

Uso de potencia (excluyendo pérdidas del rectificador):

$$\text{Potencia} = 3.3816 \text{ Ah / g DQO} * 8.5 \text{ V} = 28.74 \text{ W-h/g o KWh/Kg DQO}$$

Corriente total requerida

$$\text{Velocidad de eliminación} = 30,240 \text{ Kg DQO/año} * 1\text{año}/7,500 \text{ h} = 4.032 \text{ Kg DQO/h}$$

$$\text{Corriente} = 4.032 \text{ Kg DQO/h} * 3381.69 \text{ Ah/Kg DQO} = 13,634 \text{ KA}$$

Requerimientos de la celda a 1 m²/celda

$$\text{Número de celdas} = 13,634 \text{ KA} * \text{m}^2 / 500 \text{ A} * 1\text{celda}/1\text{m}^2 = 27.26 \text{ celdas}$$

Aproximar a 28 m². Usar 1 celda con 28 celdas unitarias de 1m²

Se requerirán: 28 ánodos de dióxido de plomo, 1m * 1m * 15 mm y 28 cátodos de acero inoxidable, 1m* 1m* 15 mm.

Flujo del electrolito

El electrolito será circulado a través de la celda a un flujo volumétrico que provea una velocidad lineal alrededor de la celda de: 1.1 E⁻³ m/min (determinado experimentalmente).

La celda opera continuamente 24 horas y el agua residual a la salida, con un valor de DQO de 960 mg/L puede ser o bien recirculada o alimentada a un sistema de tratamiento biológico. Este ejemplo sólo se centra en el proceso electroquímico.

Celda de placa y marcos de 28 m²

Lista detallada de componentes

	Tamaño, A x H x ε	Material	No.
1. Placas de la celda			
placas Intermedias	110 x 115 x 5 cm	Polipropileno	26
placas finales	110 x 115 x 7.5 cm	Polipropileno	2
manijas para placas		Acero al carbón	54
Conectores de mangueras		Polipropileno	46
Mangueras	5cm φ x 3m	Neopreno	46
tornillos y tuercas		Acero inoxidable	112
Tapas final eléctrico	100 x 2.5 x 0.75 cm	Polipropileno	46
marco H		Cobre	2
2. Electrodo			
Cátodos	100 x 100 x 0.5 cm	Acero inoxidable	28
Ánodos	100 x 100 x 0.75 cm	PbO ₂	28
asas conectoras	4cm φ x 5cm	Titanio	108
3. Prensa hidráulica			
		Acero	1

Hoja de datos Celda electroquímica	
Por: A.S.T	Trabajo No.
Fecha: 26.10.00	Cargo No.
Tipo:	Placa y marcos
Tamaño	
Ancho, m	0.9
Largo, m	1.2
Alto, m	1.2
Area de electrodo/m ²	1
Forma de los electrodos	Placa
Material catódico	Acero inoxidable
Espesor:	15 mm
Material anódico	Dióxido de plomo
Espesor:	15 mm
Conexión eléctrica	monopolar
Conexión hidráulica	Externa
¿Con diafragma?	No
i , A/m ²	500
I ,	13,635 A
E	8.5 V
Flujo del electrolito, L/min	30
Velocidad de flujo,	1.1×10^{-3} m/min
Area de electrodo/unidad m ²	28
Volumen del electrolito, L	1.8 L
Revisado por:	Fecha:

Hoja de datos Tanque de Homogeneización

Por: A.S.T		Trabajo No.	
Fecha: 26.10.00		Cargo No.	
Servicio: Agua residual			
Capacidad: 44m ³		Tipo: Tanque cilíndrico vertical fondo plano y tapa toriesférica integral	
Condiciones de diseño			
Presión: 586 mmHg		Temperatura: 25°C	Viscosidad: 0.8949 cp
Densidad: 62.24 lb/ft ³			
Características			
No. Tanque: 1		Fabricante:	
Di: 3.6 m		Altura cilíndrica: 4.755 m	Altura total: 5.670 m
Peso: 1010 Kg			
Accesorios			
Boquillas: 2		Bridadas de 1"	
Venteo: 1		Bastón de venteo de 2"	
Entrada hombre: 1		Registro hombre de 24"φ en cuerpo	
Empaque:		En hule de neopreno de 3/16 espesor para el R.H	
Otros:		Placa de identificación	
		Tornillos en a.c. galvanizado para el RH	
		2 orejas de izaje en a.c. recubiertas con anticorrosivo	
Normas de fabricación			
NBS PS 15-69 para espesores de boquilla a 50 lbs			
ASTM D 3299, para R.H.			
ANSI B 16.5, para dimensiones de boquillas			
Proceso de laminado			
Laminado manual "Hand Lay Up"			
Espreado "Spray Up"			
Material de fabricación			
Capa química interior: a base de resina poliéster bisfenólica ATLAC-382, reforzada con 2 colchonetas de fibra de vidrio de 450 g/m ² y un velo sintético tipo Nexus; espesor: 2.5 mm.			
Capa estructural: A base de resina poliéster bisfenólica ATLAC-382, reforzada con fibra de vidrio tipo "E" inhibidora de rayos U.V., y retardante a la flama en las dos últimas capas			
Espesores: Tapa 5mm. Cuerpo 6mm. Fondo 8mm.			
Color final: Blanco			
Revisado por:		Fecha:	

Hoja de datos Tanque de preparación y alimentación de salmuera		
Por: A.S.T		Trabajo No.
Fecha: 26.10.00		Cargo No.
Servicio: Solución saturada de salmuera		
Capacidad: 0.25m ³	Tipo: Tanque cilíndrico vertical fondo plano y tapa plana bridada	
Condiciones de diseño		
Presión: 586 mmHg	Temperatura: 25°C	Viscosidad: 2.2335 cp
Densidad: 23 lb/ft ³		
Características		
No. Tanque: 2	Fabricante:	
Di: 0.610 m	Altura cilíndrica: 0.9 m	Altura total: 1.055 m
Peso: 45 Kg		
Accesorios		
Boquillas: 4	2 Bridadas de 1" ϕ	
	1 Bridada de 1/2" ϕ	
	1 bridada como drene de 1/2" ϕ	
Venteo: 1		
Entrada hombre: 1		
Empaque:	En hule de neopreno de 3/16 espesor para la tapa	
Otros:	Placa de identificación	
	2 silletas de anclaje en a.c. recubiertas con anticorrosivo	
Normas de fabricación		
NBS PS 15-69 para espesores de boquilla a 50 lbs		
ANSI B 16.5, para dimensiones de boquillas		
Proceso de laminado		
Laminado manual "Hand Lay Up"		
Espreado "Spray Up"		
Material de fabricación		
Capa química interior: a base de resina poliéster bisfenólica ATLAC-382, reforzada con 2 colchonetas de fibra de vidrio de 450 g/m ² y un velo sintético tipo Nexus; espesor: 2.5 mm.		
Capa estructural: A base de resina poliéster bisfenólica ATLAC-382, reforzada con fibra de vidrio tipo "E" inhibidora de rayos U.V., y retardante a la flama en las dos últimas capas		
Espesores: Tapa 3.1mm. Cuerpo 4.7mm. Fondo 4.7mm.		
Color final: Blanco		
Revisado por:		Fecha:

Indice de lineas de proceso

Rev	Lineas				Ruta		Temperatura °F		Presion Psig		Prueba		Dens	Diagr	Observaciones
	Serv	Numero	D	A	De	A	Dis	Op	Dis	Op		T			
	AR	2"-01-AC	2"	2.33E-2	LB	TH01	113	77	43.14	11.3				1	
	AP	¾"-02-AC	¾"	3.71E-3	LB	TS-01	113	77	43.14	11.3				1	
	SA	1/8"-03-AC	1/8"	4E4	TS01	TH01	113	77	43.14	11.3				1	
	AR	1"-04-AC	1"	6E03	TH01	CE-01	113	77	43.14	11.3				1	
	AT	1"-04-AC	1"	6E03	CE01	LB	113	77	43.14	11.3				1	
NOTAS:										Indice de Lineas					
Material acero al carbon cedula 40 sin costuras ASTM A-53 . Claves: AP= Agua potable. AR= Agua residual. SA= Salmuera. AT= Agua tratada															
Fecha:	Tub:	Flex:	Proc:	Fecha	Tub:	Flex:			Sistema de electrooxidacion para el tratamiento de Aguas residuales Industriales						
Revisiones															

Cálculo de longitud equivalente

Línea #	1			2			3			4			5		
Servicio	Agua residual industrial			Agua potable para salmuera			Salmuera al TH01			Agua residual a CE01			Agua residual tratada en CE01		
D (ft)	0.17225			6.86E-02			2.24E-02			8.74E-02			8.74E-02		
Accesorios	#	L/D	L/D t	#	L/D	L/D t	#	L/D	L/D t	#	L/D	L/D t	#	L/D	L/D t
Válvula de mariposa	1	45 ft	45ft				2	45 ft	90 ft	2	45 ft	90 ft			
Codo 90°	1	30 ft	30 ft				2	30 ft	60 ft	2	30 ft	60 ft			
Válvula de control manual				1	45ft	45ft									
Válvula de retención							2	50 ft	100ft	2	50 ft	100 ft			
Conexión en T. Flujo desviado a 90°							2	60 ft	120ft	2	60 ft	120 ft			
Válvula de control por diafragma										1	45 ft	45 ft	1	45 ft	45 ft
ηK (ft)			75			45			370			415			75
KD			12.9375			3.087			8.288			36.271			6.555
LTr (ft)			3.281			1.6405			3.281			3.281			1.6405
Leq (ft)			16.2185			4.7275			11.569			39.552			8.1955

DIMENSIONAMIENTO DE TUBERÍAS

Línea No:		1	2	3	4	5
Servicio		Agua residual Entrada TH01	Agua potable municipal	Salmuera, aliment. TH01	Aliment. CE01	Salida CE01
Datos						
Fase (gas o líquido)		líquido	Líquido	líquido	líquido	
Diam. Nom. Pulg		2	3/4	1/8	1	1
Material:		A.C	A.C	A.C	A.C	A.C
Cedula No.		40	40	40	40	
Flujo volumétrico	GPM	23.85	3.1641	0.0449	7.95	7.95
	Ft ³ /s	5.298E-02	7.02E-02	9.99E-05	1.766E-02	1.766E-02
Temperatura	°C	25	25	25	25	25
	°F	77	77	77	77	77
Densidad	LB/PIE	62.25	62.25	62.25	62.25	62.25
Viscosidad	CP	0.8949	0.8949	2.2335	0.8949	0.8949
	Lb/fts	6.01E-04	6.01E-04	1.5E-03	6.01E-04	6.01E-04
Rugosidad rel tubería		.009	.0018	.0018	.0018	.0018
Longitud de tramo recto	PIE	3.281	1.6405	3.281	3.281	1.6405
Longitud equivalente total	PIE	15.781	4.453	7.135	37.861	7.8905
Factor fricción		0.048	0.04	0.750	0.044	0.044
D.I. Seleccionado	PULG	2.067	0.824	0.269	1.049	1.049
Velocidad real	PIE/S	2.2735	1.8977	0.2531	2.9424	2.9424
No. de Reynolds		4.06E04	1.35E04	8.53E01	2.66E04	2.66E04
Perdidas totales en ft liq	PIE	0.4363	0.17233	0.6123	3.2194	0.6709
Caída de presión psi tot	PSI	0.18864	0.0745	0.0978	1.39176	0.290064
Patron de flujo		Turbulento	Turbulento	Laminar	Turbulento	Turbulento

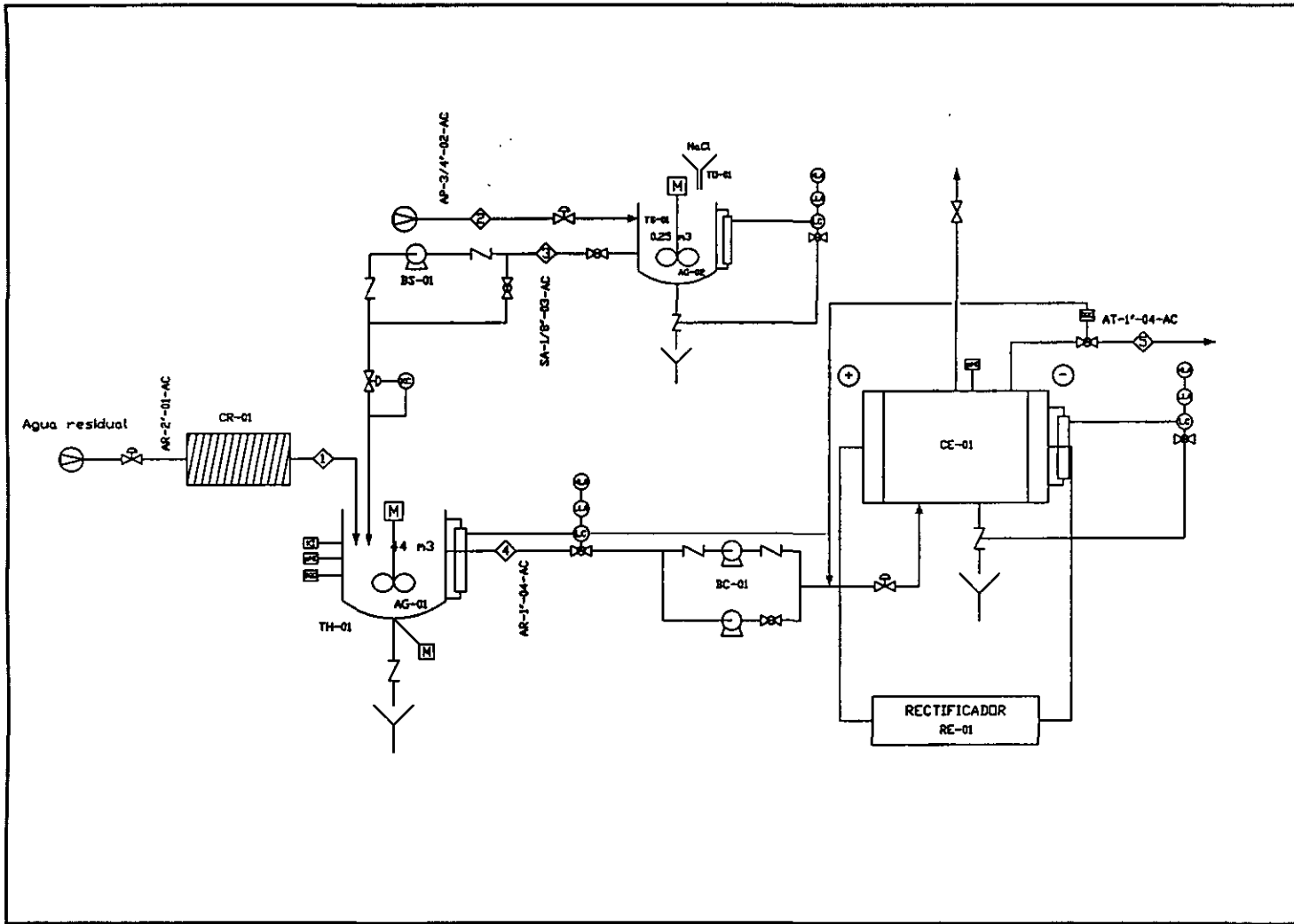
Hoja de dimensionamiento de líneas					
Por: A.S.T			Trabajo No.		
Fecha: 26.10.00			Cargo No.		
Línea No. 1			DTI No. 1		
Descripción de la línea: Descarga de la industria textil					
Fluido en la línea: Agua residual				Temperatura: 77 °F	
GPM (Calc) 23.85		Pies cúbicos s: .05298		Presión: 11.3337 lb/in ²	
CFM (calc.)		CFM (des)		$\rho = 62.24 \text{ lb/ft}^3$	
Lbs./h (calc)		$\mu = 0.8949 \text{ cp}$		Vol. Esp.	
Velocidad recomendada: 3 ft/s			Viscosidad: 6.01 E-04 lb/fts		
Tubería recta, accesorios, válvulas, expansión, contracción, etc.				Accesorio	Caída de Presión, in
Accesorio	No.	Ft, Equiv.	Ft,eq. Tot	Tubería & equiv.	
Válvula de mariposa	1	45°D	7.75125	Accesorios	3.168 E-02
Codo 90°	1	30°D	5.1675	20%	0.1204
Tubería	3.281	1	3.281		
				Total	
	Total		16.2185		
diámetro estimado de la línea: 1.79 in diámetro seleccionado: 2 in $d_i = 2.067 \text{ in}$					
Area de sección transversal: 0.02330 ft ²			Velocidad real: 2.2725		
Velocidad:			Pérdidas unitarias por 100 ft.:		
			Pérdidas tot de cabeza en fts de líquido: 0.4361		
			Pérdidas totales de presión en psi.: 0.18864		
Tamaño de la tubería seleccionada:			Material y cédula: acero inoxidable; cédula 40		
CALCULOS:					
$Q = V \cdot A$; $A = Q/V$ $A = \pi D^2/4$ $D = 0.14990 \text{ ft} \cdot 12\text{ft} = 1.7989 \text{ in}$ $\phi \text{ nom} = 2\text{in}$; $d_i = 2.067 \text{ in}$					
vel real = $Q/A_{\text{real}} = 2.2725 \text{ ft/s}$					
No. de Reynolds $Re = D_i \cdot V \cdot \rho / \mu = 0.17225\text{ft} \cdot 2.2725\text{ft/s} \cdot 62.24\text{lb/ft}^3 / 6.01\text{E-}04 \text{ lb/fts} = 4.05\text{E}04$					
Régimen de flujo: Turbulento,					
Rugosidad relativa Fig 2-11 Ludwig $\epsilon/D = 0.0009$ Factor de fricción: fig. 2-3 Ludwig $f = .048$					
Pérdidas de columna de líquido $h_f = f L V^2 / D \cdot 2g = \text{pies de líquido}$					
Pérdidas de presión: $\Delta P = \rho f V^2 L / 144D (2g) = \rho h_f / 144 = \text{lb/in}^2$					
Revisado por:			Fecha:		

Hoja de dimensionamiento de líneas					
Por: A.S.T.			Trabajo No.		
Fecha: 26.10.00			Cargo No.		
Línea No. 2			DTI No. 1		
Descripción de la línea: Agua potable municipal para preparación de salmuera					
Fluido en la línea: Agua potable			Temperatura: 77 °F		
GPM (Calc) 3.1541		Pies cúbicos s: 7.02E-02		Presión: 11.3337 lb/in ²	
CFM (calc.)		CFM (des)		ρ = 62.24 lb/ft ³	
Lbs./h (calc)		μ = 0.8949 cp		Vol. Esp.	
Velocidad recomendada: 3 ft/s			Viscosidad: 6.01 E-04 lb/fts		
Tubería recta, accesorios, válvulas, expansión, contracción, etc.				Accesorio	Caída de Presión, in
Accesorio	No.	Ft, Equiv.	Ft,eq. Tot	Tubería & equiv.	
Válvula de control manual	1	45*D	3.09	Accesorios	
Tubería	1.6405	1	1.6405		
				Total	
Total			4.7305		
diámetro estimado de la línea: 0.655 in diámetro seleccionado: 0.75 in di = 0.824 in					
Área de sección transversal: 0.00371 ft ²			Velocidad real: 1.8977		
Velocidad:			Pérdidas unitarias por 100 ft.:		
			Pérdidas totales de cabeza en fts de líquido: 0.172233		
			Pérdidas totales de presión en psi.: 0.0745		
Tamaño de la tubería seleccionada:			Material y cédula: acero inoxidable; cédula 40		
CALCULOS:					
Q = V*A; A = Q/V A = πD ² /4 D = 0.054614 ft*1in/12ft = 0.655 in φ nom = 3/4 in ; di = 0.824 in					
vel real = Q/Areal					
No. de Reynolds Re = Di*v*ρ/μ = 1.35E04					
Régimen de flujo: Turbulento,					
Rugosidad relativa Fig 2-11 Ludwig ε/D = 0.0018 Factor de fricción: fig. 2-3 Ludwig f = .04					
Pérdidas de columna de líquido hf = fLv ² /D*2g = pies de líquido					
Pérdidas de presión: ΔP = ρf v ² L/144D (2g) = ρhf/144 = lb/in ²					
Revisado por:			Fecha:		

Hoja de dimensionamiento de líneas					
Por: A.S.T.			Trabajo No.		
Fecha: 26.10.00			Cargo No.		
Línea No. 3			DTI No. 1		
Descripción de la línea: salmuera alimentada al tanque de homogeneización, para ajuste de conductividad.					
Fluido en la línea: salmuera saturada			Temperatura: 77 °F		
GPM (Calc) 0.0449		Pies cúbicos s: 9.99E-05		Presión: 11.3337 lb/in ²	
CFM (calc.)		CFM (des)		$\rho = 23 \text{ lb/ft}^3$	
Lbs./h (calc)		$\mu = 2.2335 \text{ cp}$		Vol. Esp.	
Velocidad recomendada: 6 ft/s			Viscosidad: 1.5 E-03 lb/fts		
Tubería recta, accesorios, válvulas, expansión, contracción, etc.				Accesorio	Caída de Presión, in
Accesorio	No.	Ft, Equiv.	Ft,eq. Tot	Tubería & equiv.	
Válvula de mariposa	2	45*D		Accesorios	
Codo de 90°	2	30*D			
Válvula de retención	2	50*D			
Conexión en T 90°	2	60*D			
		370*D	8.288	Total	
Tubería	3.281	1	3.281		
	Total		11.569		
Diámetro estimado de la línea: 0.055 in diámetro seleccionado: 0.125 in di= 0.269 in					
Área de sección transversal: 4E-04			Velocidad real: 0.2531		
			Pérdidas unitarias por 100 ft.:		
Velocidad:			Pérdidas totales de cabeza en fts de líquido: 0.6123		
			Pérdidas totales de presión en psi.: 0.0978		
Tamaño de la tubería seleccionada:			Material y cédula: acero inoxidable; cédula 40		
CÁLCULOS:					
$Q = V \cdot A; A = Q/V \quad A = \pi D^2/4$					
Vel real = Q/A_{real}					
No. de Reynolds $Re = D_i \cdot v \cdot \rho / \mu = 85.3$					
Régimen de flujo: laminar					
Rugosidad relativa Fig 2-11 Ludwig $\epsilon/D = 0.0018$ Factor de fricción: flujo laminar $f = 64/Re$ ec 2-17 Ludwig $f = 0.750$					
Pérdidas de columna de líquido $h_f = f L v^2 / D \cdot 2g = \text{pies de líquido}$					
Pérdidas de presión: $\Delta P = \rho f v^2 L / 144 D (2g) = \rho h_f / 144 = \text{lb/in}^2$					
Revisado por:			Fecha:		

Hoja de dimensionamiento de líneas					
Por: A.S.T			Trabajo No.		
Fecha: 26.10.00			Cargo No.		
Línea No. 4			DTI No. 1		
Descripción de la línea: Alimentación del agua residual a la celda electroquímica					
Fluido en la línea: Agua residual				Temperatura: 77 °F	
GPM (Calc) 7.95		Ft ³ /s: 0.01766		Presión: 11.3337 lb/in ²	
CFM (calc.)		CFM (des)		ρ = 62.24 lb/ft ³	
Lbs./h (calc)		μ = 0.8949 cp		Vol. Esp.	
Velocidad recomendada: 3 ft/s			Viscosidad: 6.01 E-04 lb/fts		
Tubería recta, accesorios, válvulas, expansión, contracción, etc.				Accesorio	Caída de Presión, in
Accesorio	No.	Ft, Equiv.	Ft,eq. Tot	Tubería & equiv.	
Válvula de mariposa	2	45°D		Accesorios	
Codo de 90°	2	30°D			
Válvula de retención	2	50°D			
Conexión en T 90°	2	60°D			
Válvula de control por diafragma	1	45°D			
		415°D	36.271		
	Tubería	3.281	3.281		
	Total		39.552	Total	
diámetro estimado de la línea: 1.03 in diámetro seleccionado: 1 in di = 1.049 in					
Área de sección transversal: 0.00600 ft ²			Velocidad real: 2.94246508		
			Pérdidas unitarias por 100 ft.:		
Velocidad:			Pérdidas totales de cabeza en fts de líquido: 3.2194		
			Pérdidas totales de presión en psi.: 1.39176		
Tamaño de la tubería seleccionada:			Material y cédula: acero inoxidable; cédula 40		
CALCULOS:					
Q = V*A; A = Q/V A = πD ² /4 D = 0.08657 ft*1in/12ft = 1.03 in φ nom = 1 in ; di = 1.049 in					
vel real = Q/Areal					
No. de Reynolds Re = Di*v*ρ/μ = 2.66E04					
Régimen de flujo: Turbulento,					
Rugosidad relativa Fig 2-11 Ludwig ε/D = 0.0018 Factor de fricción: fig. 2-3 Ludwig f = .044					
Pérdidas de columna de líquido hf = fLv ² /D*2g = pies de líquido					
Pérdidas de presión: ΔP = ρf v ² L/144D (2g) = phf/144 = lb/in ²					
Revisado por:			Fecha:		

Hoja de dimensionamiento de líneas					
Por: A.S.T.			Trabajo No.		
Fecha: 26.10.00			Cargo No.		
Línea No. 5			DTI No. 1		
Descripción de la línea: Agua residual tratada en la celda electroquímica					
Fluido en la línea: Agua residual				Temperatura: 77 °F	
GPM (Calc) 7.95		Ft ³ /s: 0.01766		Presión: 11.3337 lb/in ²	
CFM (calc.)		CFM (des)		$\rho = 62.24 \text{ lb/ft}^3$	
Lbs./h (calc)		$\mu = 0.8949 \text{ cp}$		Vol. Esp.	
Velocidad recomendada: 3 ft/s			Viscosidad: 6.01 E-04 lb/fts		
Tubería recta, accesorios, válvulas, expansión, contracción, etc.				Accesorio	Caída de Presión, in
Accesorio	No.	Ft, Equiv.	Ft,eq. Tot	Tubería & equiv.	
Válvula de control por diafragma	1	45*D	3.933	Accesorios	
Codo de 90°	1	30*D	2.622		
Tubería	1.6405	l	1.6405		
				Total	
	Total		8.1955		
diámetro estimado de la línea: 1.03 in diámetro seleccionado: 1 in di = 1.049 in					
Área de sección transversal: 0.00600 ft ²			Velocidad real: 2.94246508		
Velocidad:			Pérdidas unitarias por 100 ft.:		
			Pérdidas totales de cabeza en fts de líquido: 0.6709		
			Pérdidas totales de presión en psi: 0.290064		
Tamaño de la tubería seleccionada:			Material y cédula: acero inoxidable; cédula 40		
CÁLCULOS:					
$Q = V \cdot A$; $A = Q/V$ $A = \pi D^2/4$ $D = 0.08657 \text{ ft} \cdot 12 \text{ in/ft} = 1.03 \text{ in } \phi \text{ nom} = 1 \text{ in}$; $d_i = 1.049 \text{ in}$					
vel real = Q/A_{real}					
No. de Reynolds $Re = D_i \cdot v \cdot \rho / \mu = 2.66E04$					
Régimen de flujo: Turbulento,					
Rugosidad relativa Fig 2-11 Ludwig $\epsilon/D = 0.0018$ Factor de fricción: fig. 2-3 Ludwig $f = .044$					
Pérdidas de columna de líquido $h_f = f L v^2 / D \cdot 2g = \text{pies de líquido}$					
Pérdidas de presión: $\Delta P = \rho f v^2 L / 144 D (2g) = \rho h_f / 144 = \text{lb/in}^2$					
Revisado por:				Fecha:	



LINEAS
 CLAVE

AP = AGUA POTABLE
 AR = AGUA RESIDUAL
 SA = SALMUERA
 AT = AGUA TRATADA

MATERIAL DE TUBERIAS:
 ACERO AL CARBON
 CEDULA 40 SIN COSTURAS
 ASTM A-53

TdRo: 113°F
 PdRo: 43.14 psig
 Top: 77°F
 Pop: 11.33 psig

REVISIONES		DESCRIPCION DE MODIFICACIONES		FECHA		AUTOR		APROBADO	
1									
2									
3									
4									
5									

UNAM			DESARROLLO DE TUBERIA E INSTRUMENTACION SISTEMA DE ELECTROCOAGULACION DE AGUAS RESIDUALES DE UNA PLANTA TEXTIL	
MEXICO, D.F.			FECHA: A 01/01	

IV.7. ESTIMADO DE COSTOS

A continuación se realiza una evaluación económica del sistema electroquímico propuesto y de dos módulos disponibles de manera comercial. El costo del rectificador se obtuvo directamente de cotización al fabricante. Y el de la celda se estimó tomando en consideración cada uno de sus constituyentes.

1. Este apartado, se desarrollará en similitud con la sección correspondiente a economía de los procesos electroquímicos del capítulo anterior.

Celda de placa y marcos de 28 m²

	Tamaño, A x H x ε	Material	No.	Costo por unidad USSD LLS	Costo por banco USSD LLS
1. Placas de la celda					
placas Intermedias	110 x 115 x 5 cm	Polipropileno	33	1100	36,300
placas finales	110 x 115 x 7.5 cm	Polipropileno	2	1400	2,800
manijas para placas		Acero al carbón	66	105	6,930
Conectores de mangueras		Polipropileno	66	45	2,970
mangueras	5cm φ x 3m	Neopreno	66	110	7,260
tornillos y tuercas		Acero inoxidable	132	9	1,188
tapas	100 x 2.5 x 0.75 cm	Polipropileno	58	30	1,740
final eléctrico					
marco H		Cobre	2	350	700
2. Electrodo					
cátodos	100 x 100 x 0.5 cm	Acero inoxidable	28	65	1,820
ánodos	100 x 100 x 0.75 cm	PbO ₂	28	190	5,320
asas conectoras	4cm φ x 5cm	Titanio	108	54	5,832
3. Prensa hidráulica					
		Acero	1	14,000	14,000
4. Ensamblado					
				5000	
5. Inspección y prueba					
				2800	

Costo del módulo			94,210
Costo, \$/m ²		3,364.64	
\$/celda		3,364.64	
Pesos mexicanos	9.8 pesos/dolar	32,973	923,258

Costo del sistema de pretratamiento electroquímico

Costo de capital de equipo de proceso

Clave del equipo	Equipo	Descripción	Costo pesos mexicanos
CR01	Criba		500
TH01	Tanque de homogeneización	Capacidad: 44 m ³ Diámetro interno: 3600 mm Altura cilíndrica: 4755 mm Altura total: 5670 mm Material: Resina poliéster Bisfenólica ATLAC-382	90,800
AG01	Agitador para tanque de homogeneización	Vel. De rotación Material Tipo: De turbina	3,000
TO01	Tolva para alimentación de NaCl		350
TS01	Tanque de preparación y alimentación de la salmuera	Capacidad: 0.25 m ³ Di= 610 mm Altura cilíndrica: 900 mm Altura total: 1055 mm Material: resina poliéster Bisfenólica ATLAC-382	8,800
AG02	Agitador para tanque de preparación de la salmuera	Vel. De rotación Material Tipo: de hélice	1,500
BS01	Bomba de dosificación de la salmuera	Bomba dosificadora de diafragma Gasto: 170 mL/min Material: Ac. inoxidable	4,000
BC01	Bomba de alimentación a la celda	Bomba centrífuga	2070

	electroquímica	Gasto máximo: 50 L/min Capacidad :8m liq Potencia: 0.7 Hp Material: Ac. Inoxidable Impulsor de bronce	
RE01	Rectificador de corriente	E = 10 V I = 15,000 A Potencia = 115.90 KW Banco de rectificación de diodos de silicio	49,910
CE01	Celda electroquímica	Tipo: Placa y marcos Área de electrodo=27.27 m ² I = 13,635 A E = 8.5 V i = 500 A/m ² Material anódico: dióxido de Pb modificado Material catódico: Al	923,258
Costo de capital de equipo de proceso y rectificador			1,084,188

Costo de capital instalado

Costo instalado 13,500 m ³ /año		
Categoría	Bases	Costo, \$ pesos
Equipo de proceso	Celda (Estimado) Cotización	1'034,278
Tuberías	70% costo de equipo (Relación de una planta electroorgánica real)	723,994
Instrumentos	28.5 %	294,769.23
Equipo de monto y pruebas	15% costo del equipo	155,141.70
Instrumentos de puesta y pruebas	45% costo de instrumentos	132,646.00
Excavaciones y cimentaciones	11% costo de equipo (Relación de una planta electroorgánica real)	113,770.58
Soportes y estructuras	0.7 % costo de equipo (Relación de una planta electroorgánica real)	72,399.46
Aislamiento	0.4% costo de equipo (Relación de una planta electroorgánica real)	41,371.12
Pintura	0.8% costo de equipo (Relación de una planta electroorgánica real)	82,742.24
Rectificador	Cotización	49,910.00
Instalación del rectificador	50% costo rectificador	24,955.00
Instalación de la celda	35% costo de equipo	361,997.30
Equipo instalado		2,087,975.63
Indirectos de Ingeniería de diseño y construcción	45% Costo directo	939,589.03
Capital total		3'027,564.66

Tabla 4.18. Costo de tratamiento y "precio de venta" por m³ de agua tratada.

Sistema propuesto, 13,500 m³/año			
Costo de tratamiento	Uso por m ³ de Agua tratada	Precio Unitario \$	Costo \$/m ³ de Agua tratada Pesos mexicanos
Costos variables			
Materias primas			
NaCl, Kg	2	0.8	1.6
Electricidad	64kwh*	0.8	51.2
Agua	5.5E-3 m ³	1	.0055
Costo de materias primas			52.8055
Servicios			
Electricidad, kwh	19.2	0.8	15.36
Agua	.011	1	.011
Costo de servicios			15.371
Mantenimiento			
Mantenimiento celda de laboratorio	0.138A-año	\$1.9/ A-año	0.2622
Otro mantenimiento		1%Ce _q	0.80
Operación de laboratorio	1operador	4000, operador	3.55
Operación en planta	3 operadores	3000, operador	8

Impuestos		2%CLB	4.48	
Depreciación		10%CLB	22.43	
Costo total de tratamiento			107.70	
Capital				10 ³ \$
Capital a límites de batería				3028.00
Fuera de sitio		30% CLB		908.40
Capital de trabajo		12% CLB		363.40
Capital total				4299.80
"Precio de venta"				
Costo de tratamiento			107.70	
Administración/Ventas/ Investigación 5%			11.21	
Retorno de capital a 25 % antes de impuestos			79.63	
"Precio de venta"			198.54	

* En las plantas electroquímicas reales, se considera que el consumo de energía de bombas, instalaciones y otro equipo, constituye el 30% del consumo de la celda.

IV.7.2 Evaluación de un Módulo de tratamiento comercial

Descripción

De acuerdo con la información comercial del fabricante, el módulo consta de tres tanques de polietileno de 200L, un tanque de 800 L, una fuente de poder C.D., dos celdas electrolíticas y cuatro bombas (12 Lpm). Decolora 12m^3 por día. Consume 4 Kwh.

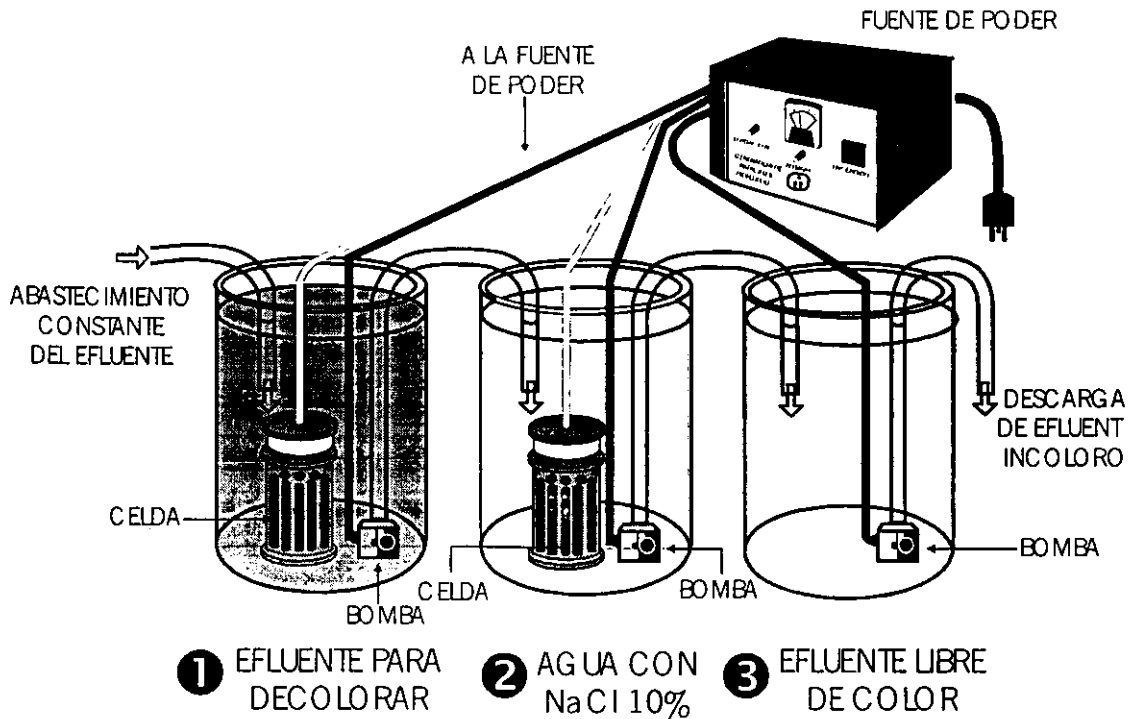
El efluente colorido del tanque 1, entra a una velocidad de 12 L/m al tanque 2, donde está sumergida la celda de electrooxidación. Allí es oxidado instantáneamente en el tanque 2, y permanece libre de color. El efluente incoloro, a una velocidad de 12L/m; abandona el tanque 2 y entra al tanque 3 para almacenamiento o reciclado. El efluente en el tanque 3 está cargado con oxidantes, sin embargo, puede ser bombeado de regreso a los tanques 1 y/o 2 para introducir una oxidación más rápida en el efluente original.

CONSIDERACIONES:

La información comercial reporta el uso de 20 Kg de NaCl, y 4Kwh de energía. Se asume que, corresponden a un día de operación (16 h). De tal manera que, para hacer los cálculos económicos, se divide el consumo reportado, entre el volumen de agua tratada por día.

La información comercial puede consultarse en el apéndice del capítulo IV.

IV.7.2.1 Diagrama



Evaluación cualitativa de la celda electroquímica. Con base en la información de la sección III.3

Tabla 4.19. Evaluación técnica cualitativa, de una Celda Electroquímica Comercial

Tipo de operación	Continua
División de la celda	Sin dividir
Cerradura de la celda	Celda cerrada
Forma	Cilíndrica
Recipiente contenedor	De plástico
Geometría de los electrodos	Del tipo bidimensional
Movimiento del electrodo	Estático
Anodos	De alto sobrepotencial de oxígeno
Electrolito	Agua residual + Cloruro de sodio

Evaluación económica del módulo comercial

Tabla 4.20 Lista de equipo del módulo comercial de tratamiento			
Cantidad	Equipo	Capacidad	Costo USDLLS
1	Fuente de poder		
3	Tanques de polietileno	200L	
1	Tanque de polietileno	800L	
4	Bombas	12 L/m	
2	Celdas de electrooxidación		
Costo FOB En Estados Unidos 1996			\$ 29,500
Envío e impuestos		15 %	\$ 4,425
Instalación		35 %	\$ 10,325
Costo del módulo instalado en planta			\$ 44,250
Pesos mexicanos 9.8 / dólar			
Costo del módulo en pesos mexicanos:			
			\$ 433,650

Consumibles /m ³ de agua tratada	Costo unitario	Costo
NaCl	1.67 Kg	\$ 0.76/ Kg
Electricidad	0.33 Kwh	\$ 0.8 /Kg

Tabla 4.21 Premisas de diseño del sistema comercial Brine-Cell	
Capacidad de tratamiento, m ³ /año	3000
Carga eliminada, Kg DQO/año	No se reporta
Horas de operación anuales	5,000
Eficiencia de corriente %	No se reporta
Voltaje de la celda	No se reporta
Densidad de corriente para caso base, A/cm ²	No se reporta
Circulación del electrolito	Interna
Diseño de la celda	Celda cilíndrica sumergible
Requerimientos de eliminación de calor	No se reporta
Material de construcción sistema de electrólisis	No se reporta
Material anódico	No se reporta
Material catódico	No se reporta

Tabla 4.22. Costo de tratamiento y "precio de venta" por m³ de agua tratada.

Módulo comercial de capacidad, 3000 m³/año

Costo de tratamiento	Uso por m ³ de Agua tratada	Precio Unitario \$	Costo \$/m ³ de Agua tratada Pesos mexicanos
Costos variables			
Materias primas			
NaCl, Kg	1.67	0.76	1.27
Electricidad	0.33	0.8	0.264
Agua	5.5E-3 m ³	1	.0055
Costo de materias primas			1.54
Servicios			
Electricidad, kwh	0.17	0.8	0.136
Agua	.011	1	0.01
Mantenimiento			
Mantenimiento celda de laboratorio	0.138A-año	\$1.9/ A-año	0.262
Otro mantenimiento		1%Ce _q	1.445
Operación de laboratorio	3000, operador	12	12

Operación en planta	3000, operador * 2	12	24	
Impuestos		2%CLB	2.891	
Depreciación		10%CLB	14.455	
Costo total de tratamiento			56.74	
Capital				10⁴ \$
Capital a límites de batería				\$ 43.37
Fuera de sitio		30% CLB		\$ 13.011
Capital de trabajo		12% CLB		\$ 5.204
Capital total				\$ 61.585
"Precio de venta"				
Costo de tratamiento			56.74	
Administración/Ventas/			10.26	
Investigación 5%				
Retorno de capital a 25 % antes de impuestos			51.32	
"Precio de venta"			118.32	

Evaluación de un módulo para el tratamiento de 757 m³ /día 24 h

Ofrecido por la misma Compañía, el principio de operación es el mismo, solo que la capacidad es mayor. Se sigue el procedimiento anterior.

Flujo = 1.3 m³/minuto. Consumo 20 Kwh. Precio de venta FOB (Estados Unidos) = \$395,000 USDLLS

Costo de Capital a límites de batería \$ 592,500 USDLLS

9.8 Pesos / dólar = \$ 5'806,500 Pesos

8,000 horas /año

252,333 m³ anuales

Tabla 4.23 Costo de tratamiento y "precio de venta" por m ³ de agua tratada				
Planta comercial de capacidad, 252,333 m ³ /año				
Costo de tratamiento	Uso por m ³ de Agua tratada	Precio Unitario \$	Costo \$/m ³ de Agua tratada Pesos mexicanos	
Costos variables				
Materias primas				
NaCl, Kg	1.67	0.76	1.27	
Electricidad	0.027	0.8	0.0216	
Agua	5.5E-3 m ³	1	0.0055	
Costo de materias primas			1.3	
Costos fijos				
Servicios				
Electricidad, kwh	0.17	0.8	0.136	
Agua	.011	1	0.01	
Mantenimiento				
Mantenimiento celda de laboratorio	0.138A-año	\$1.9/ A-año	0.262	
Otro mantenimiento		1%Ce _q	0.230	

Operación de laboratorio		3000	0.143	
Operación en planta		3000 * 3 operadores	0.43	
Impuestos		2%CLB	0.460	
Depreciación		10%CLB	2.30	
Costo total de tratamiento			5.271	
Capital				10⁶ \$
Capital a límites de batería				\$ 5.81
Fuera de sitio		30% CLB		\$ 1.74
Capital de trabajo		12% CLB		\$ 0.7
Capital total				\$ 8.25
"Precio de venta"				
Costo de tratamiento			5.271	
Administración/Ventas/ Investigación 5%			1.63	
Retorno de capital a 25 % antes de impuestos			8.17	
"Precio de venta"			15.071	

IV.8. Comentarios finales a este capítulo

El trabajo realizado a nivel laboratorio en la Fac. de Química, ha establecido una relación entre DQO eliminada y la densidad de corriente de la celda; que nos permite calcular la oxidación efectuada. Empíricamente se ha observado que, después del tratamiento electroquímico, aguas residuales que, sin ningún tratamiento previo, no podían ser tratados biológicamente; ya podían serlo sin dificultad. por lo cual se puede inferir que, aunque no hubo una determinación analítica cuantitativa, de la destrucción de compuestos orgánicos biorefractarios, ésta ocurrió en la práctica. Lo cual concuerda con lo reportado en la bibliografía. En los resultados de tratamiento obtenidos con el agua residual previamente tratada por método biológico anaerobio (tablas 4.9 y 4.10) en una corrida experimental, se obtuvo un porcentaje de eliminación de la DQO superior al 99 %. Lo cual sugiere que el método electroquímico podría también ser usado para acondicionar aguas de alta carga orgánica, que previamente hayan sido tratadas por método biológico

En un trabajo⁽⁶²⁾ sobre tratamiento electroquímico de aguas residuales, se reporta un consumo de energía de 30 –50 KWh/Kg de DQO eliminada, en la corrida experimental utilizada, (con eficiencia de corriente de 30%) se obtuvo un consumo de energía de 28.44 Kwh/KgDQO eliminada. Al plantear un aumento del laboratorio a escala industrial, sin realizar las fases de banco y piloto, se observa que, a comparación con los sistemas comerciales, la celda calculada no es la más óptima. Sería interesante efectuar las otras etapas de desarrollo tecnológico y probar otros tipos de diseño de celda con una relación área de electrólisis/volumen mayor, como pueden ser las de lecho fluidizado o la Swiss roll.

El costo de tratamiento por m³ obtenido, utilizando unidades comerciales fue de \$ 56.74 pesos para una unidad de 12 m³/día y de \$ 5.27 para una unidad de 757 m³/día.

Aunque en la literatura sobre aplicaciones de la electrooxidación, se reporta que este método garantiza ventajas económicas para tratar pequeños volúmenes de agua. De acuerdo con este estudio. los costos de tratamiento, se rigen por la economía de escala. Las plantas de tratamiento pequeñas, 12 m³/día, se consideran recomendables cuando no haya otra alternativa de tratamiento.

DISCUSION

Y

CONCLUSIONES

Las hipótesis planteadas, se corroboraron a lo largo del desarrollo del trabajo. La oxidación electroquímica es eficiente para realizar una degradación controlada de compuestos orgánicos. Al nivel de desarrollo presentado en este trabajo (aumento de la capacidad de 100 mL a 43.2 m³/día) se obtuvieron costos superiores a \$ 100 pesos/m³, pero, al nivel comercial actual, son económicamente competitivas para capacidades superiores a 500 m³/día, \$ 6 pesos/m³

El marco de competencia de las tecnologías de electrooxidación, se encuentra dentro de las tecnologías de tratamiento de aguas de oxidación avanzada. (Oxidación por peróxido de hidrógeno, por ozono y por el proceso de Fenton). La generación electroquímica de oxidantes químicos “in situ” (electrooxidación indirecta) ofrece ventajas de control, eliminación de transporte y de riesgos en el manejo sobre su contraparte química

Los compuestos orgánicos biorefractarios o recalcitrantes, (compuestos orgánicos que no pueden ser degradados por métodos biológicos) pueden ocasionar un problema de salud pública. De allí lo importante de su regulación. De acuerdo con Tablas publicadas por la Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos, EPA (Tabla IV.2), se encuentran en los efluentes provenientes de las siguientes industrias:

- ◆ Textil
- ◆ Química
- ◆ Teñido y acabado de piel
- ◆ Refinerías de petróleo
- ◆ Procesamiento maderero
- ◆ Farmacéuticas
- ◆ Hierro y acero
- ◆ Fundición
- ◆ Metales no ferrosos

En su artículo: “Treatment Techniques for Waste Water from Chemical Industry”, E. Plattner y Christos Comninellis⁽¹⁹⁾, realizan un estudio comparativo entre diferentes técnicas de tratamiento de aguas, incluyendo a la electrooxidación, en el que reportan los costos de cada equivalente de oxidación; aunque no refieren la metodología por la

cual lo obtienen. De acuerdo con lo reportado en ese trabajo, el equivalente de oxidación más barato es el obtenido por el método biológico, seguido por el equivalente de oxidación electroquímico, que a su vez, es menos costoso que el tratamiento con cloro, peróxido de hidrógeno y ozono. La eficiencia promedio que reportan, para el método electroquímico es del 56 % mientras que para el cloro es 50%; peróxido de hidrógeno 55%, ozono 100%, y no se reporta el % de oxidación, para el oxígeno del tratamiento biológico.

En la evaluación económica efectuada en el capítulo 4, se obtienen los siguientes valores:

Costo del m ³ de agua tratada por método electroquímico				
Referencia	Capacidad de la planta m ³ /día	Capital total Pesos	Costo/m ³ agua tratada Pesos	"Precio de venta" Pesos
Escalamiento de datos experimentales* Capítulo IV	43.2	\$4'299,800	107.70	59.37
Módulo comercial*	12	\$ 615,850	56.74	95.85
Módulo comercial	757	\$ 8'250,000	5.271	14.77

**

Se planteó el aumento a escala como un ejercicio que ilustre los pasos a tomar en cuenta en la selección y/o diseño de un sistema electroquímico; al efectuar el análisis económico, queda demostrado que no es factible basar el diseño de una planta, exclusivamente en experimentación a nivel laboratorio. Las etapas de banco y piloto, son esenciales para optimizar los fenómenos de transferencia de masa. El consumo de energía puede disminuirse utilizando celdas electroquímicas con una relación área/volumen, mayor que el diseño tradicional de placa y marcos, que en el ejemplo realizado fue el seleccionado, pues correspondía a la primera etapa de laboratorio.

El ejercicio se llevó a cabo con datos de agua cruda; sin embargo, en los resultados de tratamiento obtenidos con el agua residual previamente tratada por método biológico

* La información comercial puede ser consultada en el apéndice.

anaerobio, se obtuvo un porcentaje de eliminación de la DQO superior al 99 % en una corrida. Lo cual sugiere que el método electroquímico podría también ser usado para acondicionar aguas de alta carga orgánica, que previamente hayan sido tratadas por método biológico.

Para los módulos comerciales, se observa que a mayor capacidad de la planta se reduce el costo por m³ de agua tratada.

En un trabajo⁽⁶³⁾ se reporta que efluentes con concentraciones de DQO entre 500 y 15000 ppm son tratables por este método. En el Laboratorio 110 de la Facultad de Química, se hicieron pruebas de tratamiento para el Agua de Cempasuchil con una DQO inicial de 35,400. Esta agua se hizo pasar por un equipo de tratamiento electroquímico a un flujo de 500 mL/min, $i = 100 \text{ mA/cm}^2$, 500 mL/min, 5 g NaCl/L. La DQO final fue de 9700 mg/L. Se logró eliminar un 72.6 % de DQO. Se han efectuado también pruebas con vinazas tequileras, con valores de DQO mayores a 60,000 mg/L. Por lo cual, podría ampliarse el rango de concentraciones de DQO entre 500 y 60,000 mg/L.

Sería interesante, en un trabajo posterior, establecer relaciones entre los compuestos degradados y los valores de DQO¹, para aguas residuales prototipo; efectuar el tratamiento electroquímico para cargas eléctricas diferentes, monitorear por Voltametría cíclica y HPLC la concentración de los contaminantes, y las formas degradadas. Efectuar análisis de degradabilidad. Probar esa agua con método biológico. Y optimizar el tratamiento. Y más aún con los resultados de la fase laboratorio, probar diferentes tipos de arreglo de celda y formas de electrodos (porosos tridimensionales) que permitan disminuir el consumo de energía eléctrica.

¹ La DQO, no está considerada dentro de los parámetros para los cuales se establecen límites máximos permisibles, en el inciso 4.1 de la NOM-002-ECOL-1996, para descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado. Si bien, el inciso 4.6 reserva a la autoridad, municipios ó CNA, la facultad para expedir valores límites para parámetros adicionales.

Un potencial de las tecnologías de electrooxidación, sería él dirigirlo no ya al tratamiento de aguas residuales, sino al tratamiento de residuos y sustancias químicas peligrosas: Existen trabajos de investigación sobre la aplicación de la electroquímica para la destrucción de bifenilos policlorados o desechos radiactivos mixtos. También podría dirigirse al tratamiento de aguas de infiltración de rellenos sanitarios.

Por último, considero que la realización de éste trabajo es importante puesto que presenta el potencial de tratamiento de las alternativas electroquímicas y pretende brindar criterios que ayuden a su comprensión. Además se incluye la evaluación de equipo disponible de manera comercial, con costos de tratamiento competitivos.

Referencias Bibliográficas

Generalidades

- 1 Comninellis, Ch. (1994) "Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment" in "Environmental oriented Electrochemistry", C.A.C. Sequeira (editor), Elsevier Science B.V. 77-102 pp
- 2 Comninellis, Ch., and Plattner E., (1988) *Chimia* 42: Nr 7/8; 250-252 pp
- 3 Vercesi, G.P., Rolewicz J., and Comninellis, Ch., *Thermochim. Acta* 176:31
- 4 Comninellis, Ch., and Vercesi, G.P., (1991) *J. Appl Electrochem.* 21 ; 335-345
- 5 Vercesi, G.P. Salamin, J.Y; and Comninellis, Ch., (1991) *Electrochem. Acta* 36:991
- 6 Comninellis, Ch, and Vercesi, G.P., (1991) *J. Appl Electrochem.* 21 ; 136-142
- 7 Comninellis, Ch, Plattner E., and Bolomey P., (1991). *J. Appl Electrochem.* 21: 415-418.
- 8 R. Kötzt, S. Stucki, and B. Carcer, (1991) *J. Appl. Electrochem.* 21: 14-20.
- 9 Rudd Eric, (1997) "Electrochemical Technology for the Destruction of Organic Contaminants in Aqueous Effluents" presented in "11th International Forum Electrolysis in the Chemical Industry" Electrosynthesis Company, Inc. Miami Florida, 3-8 November.
- 10 Kuhn, A. T., (1972) "The Role of Electrochemistry in Environmental Control", Ch. 5, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 8, Edited by J. O'Bockris and B.E. Conway, Plenum Press, New York, NY.

Capítulo 1

- 11 Kirk-Othmer (1998) *Encyclopedia of Chemical Technology* 4^o Edición por John Wiley e hijos

- 12 R.A. Conway y R.D. Ross (1980) "Handbook of Industrial Waste Disposal" Van Nostrand Reinhold Co., Inc; New York.
- 13 "Wastes, Industrial" in ECT 1st de., Vol 14, pp. 896-914, by H.E. Orford, W.B. Snow, and W.A. Parsons, Rutgers University; in ECT 2nd ed., Vol. 21, pp 625-651, by R.D. Ross, Thermal Research & Engineering Corp.; in ECT 3rd de., Vol 24, pp. 227-256 by N.L. Nemerow, University of Miami.
- 14 Bank Matthias (1994) "Basiswissen Umwelttechnik" Editado por Vogel Buchverlag, Würzburg,. 285-305 pp
- 15 KATALYSE e.V. Institut für angewandte Umweltforschung (1993)
"Das Umweltlexikon" por Verlag Kiepenhauer & Witsch Köln.
- 16 Corbitt A. Robert (1980) "Standard Handbook of Industrial Waste Disposal", Van Nostrand Reinhold Co., Inc; New York,
- 17 Cheremisnoff P., Young A. Richard (1981) "Pollution Engineering Practice Handbook" 3^o Impresión, Ann Arbor Science
- 18 Water Environment Federation (1990), Hazardous Waste Treatment Processes, Manual of Practice FD-18, prepared by Task force on Hazardous Waste Treatment, Alexandria, Va.
- 19 Plattner E. and Comninellis Ch. (1987) "Treatment Techniques for Waste Water from Chemical Industry" in Process Technologies for Water treatment Edited by Samuel Stucki Asea Brown Boveri, Ltd. Baden, Switzerland,.
- 20 Smith, J.G., Siow-Fong, L. and Netzer, A., (1976) Model studies in aqueous chlorination: the chlorination of phenols in dilute aqueous solution. Wat. Res. 10 985-990.
- 21 Smith, J.G., Siow-Fong, L., (1978) Model studies in aqueous chlorination: the chlorination of phenols in dilute aqueous solution. J. Env. Sci. Health, A 13, 1 and 7
- 22 G. Martin (de)., Point sur (1982) l'Épuration et le Traitment des Effluents. (Technique Documentation Lavoisier) pp. 67.

- 23 US Patent 4 543 190 (1985), Modar Incorporation; 14 Tech. Circle Natick, MA 01760 USA.

Capítulo 2

- 24 Simonsson Daniel., (1995) "Industrial Electrochemical Processes Presentado en European School on Electrochemical Engineering. 25-29 Septiembre, Toulouse, France
- 25 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (1998), "Electrochemical Processing" 4º Edición por John Wiley e hijos
- 26 Hine, Fumio (1985), "Electrode processes and electrochemical engineering" Plenum Press, New York
- 27 J. O'M. Bockris (Ed.), (1975) "Electrochemistry of Cleaner Environments (Plenum, New York).
- 28 K. Rajeshwar; J.G. Ibañez; (1994)G.M. Swain. Journal of Applied Electrochemistry 24 1077-1091.
- 29 Castellan Gilbert W. (1987) Fisicoquímica 2ª Edición en español de la 3ª Edición en Inglés ADDISSON-WESLEY IBEROAMERICANA E.U.A.,
- 30 R.H. Logan (1999) "Apuntes Universitarios"
<http://edie.cprost.sfu.ca/~rhlogan/electchm.htm>
- 31 James A.Plambeck, (1999), "Introductory University Chemistry"
<http://www.chem.ualberta.ca/courses/plambeck/p102/p02071.htm>
- 32 Pletcher Derek y Weinberg Norman L. (1992) The Green Potential of Electrochemistry Part 1: "The Fundamentals" Chemical Engineering August 98-103 pp

- 33 Pletcher Derek y Weinberg Norman L. (1992) The Green Potential of Electrochemistry Part 2: "The Applications" Chemical Engineering November. 132-141 pp
- 34 Ch. Comninellis, C. Pulgarín, (1993), "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes" Journal of Applied Electrochemistry 23. 108-112.
- 35 O. J. Murphy, G. D. Hitchens, L. Kaba y Ch. E. Verostko; (1992) "Direct Electrochemical Oxidation of Organics for Wastewater Treatment" Wat. Res. Vol. 26, No. 4 pp 443-451.
- 36 Pallav Tatapudi and James M. Fenton, "Electrochemical Oxidant Generation for Wastewater Treatment" Published in "Environmental Oriented Electrochemistry". Studies in Environmental Science 59. Edited by C.A.C. Sequeira. Elsevier New York, 1994.
- 37 Ch. Comninellis, (1994), Electrochimica Acta 39: 11/12. pp 1857-1862
"Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment"
- 38 Ch. Comninellis, (1994) "Electrochemical oxidation of organic pollutants for Wastewater Treatment" Published in "Environmental Oriented Electrochemistry" Studies in Environmental Science 59. Edited by C.A.C. Sequeira. Elsevier New York.
- 39 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (1998) "Ozone"
4º Edición por John Wiley e hijos
- 40 Glaze, W.H, J.Kang, and D.H. Chapin., (1987) Ozone Science and Engineering, 9,335
- 41 Nebel, C., (1988) Seventh Annual Semiconductor Pure Water Conference, 279.
- 42 Foller, P.C., and M. L. Goodwin, (1985) Chem. Eng. Progress, 81:3, 49

- 43 Pletcher, D., and F.C. Walsh, (1990) "Industrial Electrochemistry" (2nd Ed.), Capítulos 3,5,7, Chapman and Hall, New York.
- 44 Stucki, S., G. Theis, R. Kotz, H. Devantay, and H.J. Christen, (1985) *J. Electrochem. Soc.*, 132,367.
- 45 Tatapudi, P., and J.M. Fenton, (1990), Proceedings of the Symposia on Electrochemical Engineering and Small Scale Electrolytic Processing. (C.W. Walton, R.D. Varjian, and J.W. Van Zee, De.), The Electrochemical Society Inc., 90-10, 275.
- 46 Bowers, A.R., (1990). Toxicity Reduction in Industrial Effluents, (P.W. Lankford and W.W. Eckenfelder, Jr., de.) Van Nostrand, Reinhold, New York, 247-272.
- 47 Rajeshwar K. & Ibanez J. (Edts.) 1997 Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement. Academic Press, Inc. 687-737 pp
- 48 Eckenfelder, W.W., (1989) Jr. Industrial Water Pollution Control, 2nd edition. McGraw-Hill Inc., New York, 300-311
- 49 C.Ponce de León, D. Pletcher. (1995) "The Removal of Formaldehyde from Aqueous Solution via Oxygen Reduction Using a Reticulated Vitreous Carbon Cathode Cell" *Journal of Applied Electrochemistry.*, 25, 307-314.
- 50 Davison, J.B., J. M. Kacsir, P. J. Peerce-Landers, and R. Jasinki, (1983) *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1497.
- 51 Kalu, E.E., and C. Oloman, (1990) *J. Appl. Electrochem.*, 20, 932.
- 52 Benschote, J. E., W. Lin, and W.R. Knocke, (1992) *Environ. Sci. Technol.*, 26-7, 1327
- 53 Harke, C.J., y colaboradores (Sept.9,1975), U.S. Pat. 3,904,496 (to Hooker Chemicals and Plastics).
- 54 Sweeney, C.T., (Dec 29,1981), U.S. Pat. 4,308,117

- 55 Lipsztajn, M., y colaboradores (Aug 1,1989), U.S. Pat. 4,853,096 (to Tenneco Canada, Inc).
- 56 Kaczur, et. al (Apr.21, 1992), U.S. Pat. 5,106,465 (to Olin Chemical Corporation).
- 57 Rousar I. and Micka K. (1994) "Electrochemical Methods for Purification of Waste Waters" Published in "Environmental Oriented Electrochemistry" Studies in Environmental Science 59. Edited by C.A.C. Sequeira. Elsevier New York.
- 58 Kreysa G. (1987) "Reactor Design for Electrochemical Water Treatment" in Process Technologies for Water treatment Edited by Samuel Stucki Asea Brown Boveri, Ltd. Baden, Switzerland,

Capítulo 3

- 59 Wragg A.A. Prof. (1995) "General Concepts in Electrochemical Cell Design" Presentado en European School on Electrochemical Engineering 25-29 Septiembre, Toulouse, France
- 60 Beck Fritz, Goldacker Hubert, Kreysa Gerhard, Vogt H, Wendt Hartmut
"Electrochemie" Ullmans Vol. A9
- 61 Trost Gary G., Edwards Victoria y Newman John S. (1987) "Electrochemical Reaction Engineering" en "Chemical Reactor and Reactor Engineering" pags 923 – 972 Editado por James J. Carberry. Chemical Industries Marcel Dekker, Inc.
- 62 Danley D.E. (1984) "Emerging Opportunities for Electroorganic Processes"
Marcel Dekker, Inc,
- S. Stucki, R. Kötzt, B. Carcer, W. Suter (1991) "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes" Part II: Anode performance and applications. Journal or Applied Electrochemistry 21 99-104
- 63 Landolt D. Prof (1995) "Current and Potential Distribution in Electrochemical Systems" Presentado en European School on Electrochemical Engineering 25-29 Septiembre, Toulouse, France

- 64 Comninellis Ch. (1995) "Experimental Methods in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Scale-up" Presentado en European School on Electrochemical Engineering 25-29 Septiembre, Toulouse, France.
- 65 Savall A. Prof. (1995) "Energetics of Electrochemical Reactors" Presentado en European School on Electrochemical Engineering 25-29 Septiembre, Toulouse, France
- 66 Lapique F. (1995) "Heat and Mass Transfer in Electrochemical Reactors" Presentado en European School on Electrochemical Engineering 25-29 Septiembre, Toulouse, France
- 67 Battisti A. de Prof. (1995) "Electrochemical Thermodynamics and Kinetics; Electrocatalysis" Presentado en European School on Electrochemical Engineering 25-29 Septiembre, Toulouse, France
- 68 K. B. Keating and V. D. Sutlic, (1979) AIChE Symp. Series, 75, No. 185, 76.
- 69 P.R. Nadebaum and T.Z. Fahidy, (1980) J. A. Appl. Electrochem., 10, 13.
- 70 P. Gallone, (1973) "Trattato di Ingegneria Elettrochimica", Tamburini Editore Milano 44
- 71 N. Ibl, (1977) Electrochim. Acta, 22, 465.
- 72 C. Wagner, Adv. (1962) Electrochemistry & Electrochemical Eng., 2, 1.
- 73 J.S. Page, (1963) "Estimators Manual of Equipment and Installation Costs," Gulf Publishing Co., Houston, Texas.
- 74 A. Pikulik and H.E. Díaz, (1977) Chem. Eng., 107 (Oct. 17).
- 75 H.J. Lang, (1947) Chem. Eng., 54, No. 10, 17.
- 76 J. L. Fitzjohn, (1975) Chem, Eng. Progr., 71 (2) 85.

Capítulo 4

- 77 Kuppusamy Ilangoan (1995) "Impacto de la Industria Textil en México: Avances en la biodegradación anaerobia y precipitación de colorantes tipo AZO" Memorias del Segundo Minisimposio Internacional sobre remoción de contaminantes de aguas y suelos. Cd. Universitaria, UNAM., Noviembre 17.
- 78 Patterson W. James "Industrial Wastewater Treatment Technology"
- 79 Sheng H.Lin and Chi F. Peng (1996) "Continuous treatment of Textile Wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. Water Res. Vol. 30, No. 3 pp 587-592,.. Printed in Great Britain
- 80 Rodríguez Iglesias Ma. Angelica (1996) "Eliminación electroquímica de Nitrofenoles en Aguas Residuales" Tesis para la obtención del título de Ingeniería Química. Asesorada por Dr. M. Saloma T. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM,
- 81 Saloma T. M., (1996) "Procesos Electroquímicos para el Tratamiento de Aguas Residuales Industriales" Conferencias sobre: Biodegradación de Compuestos Orgánicos Industriales Organizado por el Instituto de Ingeniería UNAM., Coordinación de Bioprocesos Ambientales. Ciudad Universitaria., 26 y 27 de Marzo.
- 82 Ríos Quiroz Oscar Enrique (1997) "Recuperación electroquímica de Soluciones lavadoras de Hidróxido de Sodio" Tesis para la obtención del título de Ing. Químico. Director de tesis Dr. M. Saloma T. Facultad de Química, UNAM.
- 83 Espinosa Mata Omar Ernesto (1998) Tesis para la obtención del título de Ing. Químico. Director de tesis Dr. M. Saloma T. Facultad de Química, UNAM.
- 84 Garduño M. J. J. (1997) "Preparación de Electroodos de alto sobrepotencial de Oxígeno" Tesis para la obtención del título de Ing. Químico. Director de tesis Dr. M. Saloma Facultad de Química, UNAM.
- 85 The Water Encyclopedia (1991) Second Edition Third Printing Lewis Publishers

- 86 Saloma T. M., Nickel U. (1996) "Account Of The Contribution Research Work Developed By The Mexican Part At The Universidad Nacional Autonoma De Mexico". "Joint Research Project Between Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg And Universidad Nacional Autonoma De Mexico Financed For The European Economic Community: "Elimination Of Aromatic Nitroso And Nitro Compounds From Waste Water By Electrochemical Reduction And Subsequent Chemical Treatment". Oct..
- 87 Ludwig E. Ernest (1995) "Applied Process Design for chemical and petrochemical plants" Volume 1. Third Edition.

A P E N D I C E S

DECOLORIZE EFFLUENTS INSTANTLY

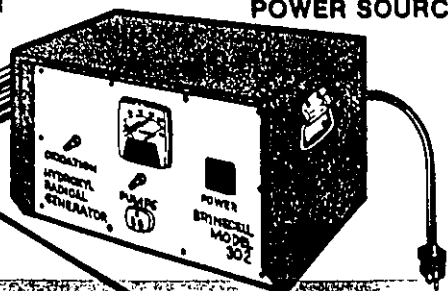
FROM TEXTILE DYEING/PRINTING/FINISHING PLANTS
VERY INEXPENSIVELY, WITHOUT USING CHEMICALS

Model 302 is our smallest system. It decolorizes 3000 gallons (12 m³) per day at a cost of \$12 in water, NaCl and energy consumption. Our largest system, Model 458, can decolorize up to 210,000 gallons (757 m³) per day, consuming 20 kWh in energy.

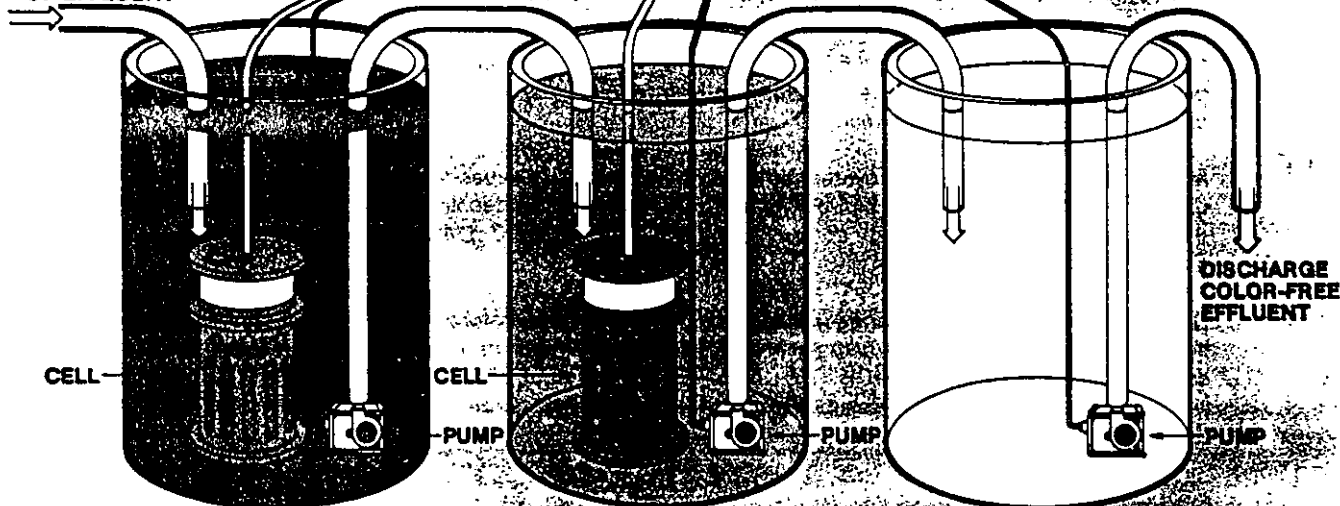
Model 302 consists of three 50 gallon (200 L) tanks and two pumps. Tank 1 is a DC room temperature electrolytic cell and four 3 gpm pumps.

TO POWER SOURCE

POWER SOURCE



CONSTANT SUPPLY OF EFFLUENT



1 EFFLUENT NEEDING DECOLORIZATION

2 WATER WITH 10% NaCl

3 COLOR-FREE EFFLUENT HOLDING TANK

SIMPLE OPERATION:

1. Connect DC power supply to a proper 220 VAC outlet.
2. Fill and maintain tank 2 with 50 gallons (200 L) water. Add 40 pounds (20 kg) industrial grade sodium chloride. Allow it to dissolve. See note below.
3. Fill and maintain tank 1 with 50 gallons (200 L) effluent requiring decolorization.
4. Immerse electrolytic cells into tanks 1 and 2.
5. Activate electrolysis by pressing in "OXIDATION" switch. Allow it to operate for 30 minutes. Stop "OXIDATION" by pressing out "OXIDATION" switch. This action is only necessary at the beginning of operation.
6. Immerse one pump into each of the three tanks.
7. Press in "OXIDATION" and "PUMPS" switches to activate entire process.

The colored effluent from tank 1 enters tank 2 at a rate of 3 gpm (12 L). The effluent is instantly oxidized in tank 2, rendering it color-free. The colorless effluent exits tank 2 at a rate of 3 gpm (12 L) and enters tank 3 for storage or recycling. The effluent in tank 3 is loaded with oxidants, therefore, it can be pumped back into tanks 1 and or 2 to induce faster oxidation of the original effluent!

NON-TOXIC ORGANIC
EQUIPMENT OXIDIZES ORGANIC
EFFLUENTS TO COLOR-FREE EFFLUENT

Note: During operation, tank 2 maintains a 10% saline concentration, from a 200 gallon (800 L) tank filled with saturated NaCl solution. This tank is provided, but not illustrated here. For faster decolorization, the pH in tank 2 may be maintained between 4 and 6.

EPA Registered

Litho in U.S.A.
September 1991

Manufactured in the United States of America by **BRINECELL® INC.**
Mailing Address: P.O. Box 27488, Salt Lake City, Utah 84127 U.S.A.
Offices: 2109 West 2300 South, Salt Lake City (WVC), Utah 84119 U.S.A.
Telephone: (801) 973-6400 FAX: (801) 973-6463 Telex: 9102404492

The BRINECELLS separate H₂O and NaCl and liberate their respective hydroxyl radicals capable of oxidizing organics in aqueous solutions.



September 1991

Our BRINECELL Model "302" is primarily designed to decolorize effluents in textile printing, finishing and dyehouse plants, without using chemicals. It can also be adapted to serve other industries. See important note below and illustration on the opposite side of this page.

**NOW ANYONE CAN DECOLORIZE TEXTILE EFFLUENTS INSTANTLY
VERY INEXPENSIVELY WITHOUT USING CHEMICALS
AND IN MOST CASES THE EFFLUENTS CAN BE RECYCLED**

Model "302" consists of three 50-gallon (200 L) and one 200-gallon (800 L) poly tanks, a DC power supply, which consumes 4 kwh, two electrolytic cells, and four submersible pumps. The complete system is shipped ready for immediate operation.

Model "302" is our smallest system of this configuration. Its capacity is 3000 gallons (12 M³) per day, at a rate of 3 gallons (12 L) per minute. The total cost to decolorize 3000 gallons (12 M³) is \$12 in water, NaCl and energy consumption. It sells at \$29,500 complete as illustrated, FOB our plant.

Our largest system of this configuration, Model "456", can decolorize 200,000 gallons (757 M³) per 24-hour day, at a rate of 300 gallons (1.3 M³) per minute, on a continuous flow basis, consuming 20 kwh. **ALTHOUGH THE CAPACITY OF MODEL "456" IS 66 TIMES GREATER THAN MODEL "302"** ~~THE 456 SETS A NEW RECORD~~ We manufacture systems to meet any type and volume of industrial effluent, without using chemicals.

TEST OUR EQUIPMENT USING YOUR OWN EFFLUENTS

1. We will demonstrate our Model "302" in your facility, anywhere in the Continental United States. This will enable you and your experts to test our equipment with your own effluents, for one full day. A \$10,000 good faith deposit is required for this demonstration. However, we will credit the entire \$10,000 toward your order, should you purchase Model "302" or any larger system within twelve months from the date of demonstration.
2. You may visit our facility and test our equipment at no charge. Bring from 50 to 500 gallons (200 L to 2 M³) of your effluent to process in our equipment. Should you purchase Model "302" or any larger system within twelve months of your visit, we will allow a \$10,000 discount on your order. We literally pay you \$10,000 to visit us and test our equipment!

IMPORTANT NOTE: After decolorization, our BRINECELL systems will deodorize, sterilize and oxidize all oxidizable organics to CO₂ and water by recirculating the effluent and manipulating the pH; thus, destroying effluent pollutants such as bacteria, ammonia, bromacil, dioxin, pesticides, BOD, COD and TOC. Consult the factory for assistance.

Brinecell, Inc.
Multipatented Electrochemical Equipment

Post Office Box 27488
Salt Lake City (WVC), Utah
84127 U.S.A.

2109 West 2300 South
Salt Lake City (WVC), Utah
84119 U.S.A.

Phone: 801 973-6400
FAX: 801 973-6463
Telex: 910 240-4492